



**Denise Lara Gomes  
de Faria Terroso**

**Argilas/ Lamas e Águas Termais das Furnas  
(Açores): Avaliação das Propriedades Físicas e  
Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia**



**Denise Lara Gomes  
de Faria Terroso**

**Argilas/ Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores):  
Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas  
relevantes para a utilização em Peloterapia**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Minerais e Rochas Industriais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, e do Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Manuel João Senos Matias**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Victor Hugo Lecog Lacerda Forjaz**  
Professor Associado da Universidade dos Açores

## **agradecimentos**

Foram muitas as pessoas que, directa ou indirectamente, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Antes de mais queria agradecer aos meus pais. A sua dedicação, persistência, e conselhos foram essenciais. Depois ao meu irmão, cuja ajuda e incentivo foi fulcral.

Queria agradecer também ao Professor Doutor Fernando Tavares Rocha, orientador, pela sua disponibilidade, orientação científica, pedagógica e paciência. Ao Professor Doutor Eduardo Ferreira da Silva, igualmente orientador, pela sua disponibilidade, orientação e constante interesse.

Ao Professor Doutor Celso de Figueiredo Gomes, coordenador, pelo acompanhamento técnico-científico, aconselhamento e compreensão.

Agradeço também ao Professor Doutor Victor Hugo Forjaz, co-orientador, a disponibilidade e colaboração prestadas.

À Unidade de Minerais Industriais e Argilas e ao Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, pelos meios instrumentais e humanos para a realização deste trabalho.

À Doutora Violante Gomes pela realização das fotografias de microscópio electrónico.

À amiga Carina Santos pelo enorme apoio e ajuda, um obrigada muito especial.

Aos colegas, Carla Patinha (pela ajuda e amizade), Luís Serrano Pinto (pelos conselhos e apoio informático) um agradecimento especial.

À colega e amiga Olga Barros pela ajuda de laboratório, paciência e incentivo, aos colegas de mestrado Ricardo Triães e Pedro Gago pela sua amizade e ajuda.

Aos amigos Paulo e Liliana que “alimentaram” o sonho.

Aos funcionários do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

A todas as pessoas que deram o seu contributo e que ajudaram na elaboração deste trabalho, um muito obrigado.

## resumo

No presente, verifica-se um aumento de interesse e preferência em muitas áreas dos cuidados de saúde por tratamentos que envolvam produtos naturais em vez de tratamentos que envolvam apenas medicina convencional. É a chamada “naturoterapia” que envolve diferentes metodologias como a fitoterapia, hidroterapia, termoterapia e peloterapia. A utilização apropriada de certos minerais e outros recursos minerais em geomedicina pode reduzir tanto a utilização de fármacos como o número de dias de falta ao emprego devido a problemas de saúde. Existem em Portugal lamas/argilas que são utilizadas para tratamentos medicinais, tanto na área geológica onde ocorrem naturalmente como em Centros de Thalassoterapia e Estâncias Termais. Portugal também é rico em excelentes águas minero-medicinais, algumas com elevado carácter termal. A sua diversidade é grande em termos das propriedades químicas e físicas.

No Vale das Furnas, na ilha de São Miguel, no arquipélago dos Açores existem mais de duas dúzias de nascentes de carácter hipertermal, mesotermal e hipotermal. Associadas a algumas dessas nascentes existem também lamas que são utilizadas localmente para tratamentos de certas doenças.

Posteriormente, houve também a oportunidade de amostrar as Furnas do Enxofre, na ilha Terceira, do mesmo arquipélago onde ocorrem lamas que poderão ter também aplicação na geomedicina. Pretende-se assim com este trabalho caracterizar algumas nascentes e lamas/argilas do ponto de vista geoquímico para possível aplicação em peloterapia.

## **abstract**

At present there is a growing interest and preference in many areas of human health care for treatments involving natural means rather than for treatments involving only conventional medicine. It is the so-called “naturotherapy”, that involves distinct methodologies, such as: phytotherapy, hydrotherapy, thermotherapy and mudtherapy. The appropriate use of minerals and other mineral resources in geomedicine can reduce both pharms consumption and the number of working days people miss due to health problems. There are, in Portugal, muds/clays that are being used for health treatments, outdoors in the geological sites where they naturally occur either indoors in Thalassotherapy Centers or in Thermal Spas. Portugal is also rich in excellent minero-medicinal waters, some of them of marked thermal character. Their diversity is great, in terms of chemical and physical properties.

In Vale das Furnas, S. Miguel island, in Azores archipelago, there are more than two dozens of springs of hyperthermal, mesothermal and hypothermal character. In association to some of those springs muds/ clays occur and are used locally for health treatments. Later, there was also the opportunity to collect samples from Furnas do Enxofre, Terceira island, in the same archipelago where muds occur and could also have geomedicinal application. The aim of this research is to characterize the geochemical properties of some springs and muds/ clays for possible application in mudtherapy.

## ÍNDICE

O Júri

Agradecimentos

Resumo

*Abstract*

Pág.

### **1. INTRODUÇÃO**

1

### **2. PELOTERAPIA E TERMALISMO**

2.1 – Resenha Histórica

5

2.2 – Argilas/Lamas utilizadas em Peloterapia

7

2.3 – Características das Argilas/Lamas utilizadas em Peloterapia

9

2.3.1 – Panorama Nacional

10

2.4 – As águas termais nos Açores

12

### **3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO DO ARQUIPÉLAGO DOS AÇORES**

3.1 – Enquadramento Geográfico

15

3.1.1 – Aspectos Geomorfológicos

15

3.1.2 – Aspectos Climáticos

17

3.1.3 – Aspectos Humanos

18

3.1.3.1 – A Ilha de São Miguel

19

3.1.3.2 – A Ilha Terceira

20

3.2 – Enquadramento Geológico

20

3.2.1 – Introdução

20

3.2.2 – Geologia da Ilha de São Miguel	21
3.2.3 – Geologia da Ilha Terceira	23

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL**

##### **4.1 – Materiais**

4.1.1 – Geologia dos materiais colhidos na ilha de São Miguel	27
4.1.1.1 – Depósitos das caldeiras naturais e das Fumarolas	27
4.1.1.2 – Águas Minerais	28
4.1.2 – Geologia dos materiais colhidos na ilha Terceira	32
4.1.2.1 – Depósitos fumarolianos das Furnas do Enxofre	32

##### **4.2 – Amostragem**

4.2.1 – Lamas	33
4.2.2 – Águas	35

##### **4.3. – Técnicas e Métodos Analíticos**

###### **4.3.1 – Análise Textural**

4.3.1.1 – Separação Granulométrica por Peneiramento	37
4.3.1.2 – Separação Granulométrica por Sedimentação	38
4.3.1.3 – Análise granulométrica da fracção fina por Granulómetro de Raios X	40
4.3.1.4 – Superfície Específica	40

###### **4.3.2 – Análise Mineralógica**

4.3.2.1 – Difracção de Raios X	41
4.3.2.1.1 – Análise de Agregados Não Orientados (ANO)	45
4.3.2.1.2 – Análise de Agregados Orientados (AO)	45

###### **4.3.3 – Análise Química**

4.3.3.1 – Lamas	46
4.3.3.1.1 – Determinação do pH	46



4.3.3.1.2 – Perda ao Rubro	46
4.3.3.1.3 – Fotometria de Chama	47
4.3.3.1.4 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X	49
4.3.3.1.5 – Capacidade de Troca Catiónica	53
4.3.3.1.5.1 – Cátions de Troca	56
4.3.3.2 – Águas	56
4.3.3.2.1 – Determinação do pH, Condutividade e Temperatura	56
4.3.3.2.2 – Determinação do Potássio e do Sódio por Espectrofotometria de Emissão de Chama	56
4.3.3.2.3 – Determinação do Cálcio e do Magnésio por Espectrofotometria de Absorção Atômica	56
4.3.3.2.4 – Determinação dos Cloretos, Nitratos e Sulfatos por Cromatografia Iónica	58
4.3.3.2.5 – Determinação de Bicarbonatos por Titulação com Ácido Sulfúrico	62
4.3.3.2.6 – Determinação de Elementos Vestigiais e Terras Raras por Espectrometria de Massa de Emissão de Plasma	62
<b>4.3.4 – Ensaio Tecnológicos</b>	
4.3.4.1 – Expansibilidade	62
4.3.4.2 – Calor Específico	65
4.3.4.3 – Limites de Consistência	65
4.3.4.3.1 – Limite de Liquidez	66
4.3.4.3.2 – Limite de Plasticidade	66
4.3.4.3.3 – Índice de Plasticidade	67
4.3.4.4 – Tempos de Arrefecimento	67
4.3.4.5 – Abrasão e Índice de Abrasividade	68
<b>4.3.5 – Análise Estatística</b>	
4.3.5.1 – Análise Multivariada	69
4.3.5.1.1 – “Cluster Analysis” – Classificação Hierárquica	69

## **5. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS**

### **5.1 – Lamas**

5.1.1 – Análise Granulométrica	71
5.1.2 – Superfície Específica	73
5.1.3 – Análise Mineralógica	74
5.1.4. – Análise Química	75
5.1.4.1 – Determinação do pH	75
5.1.4.2 – Determinação dos Elementos Maiores e Perda ao Rubro	76
5.1.4.3 – Determinação dos Elementos Menores e em Traço	77
5.1.4.4 – Capacidade de Troca Catiônica e Cátions de Troca	78
5.1.5 – Ensaio Tecnológicos	79
5.1.5.1 – Expansibilidade	79
5.1.5.2 – Calor Específico	80
5.1.5.3 – Índice de Plasticidade	81
5.1.5.4 – Curvas de Arrefecimento	82
5.1.5.5 – Abrasão e Índice de Abrasividade	84
5.1.6 – Síntese interpretativa	85

### **5.2 – Águas**

5.2.1 – Parâmetros Físico-Químicos	86
5.2.2 – Elementos Vestigiais e Terras Raras	91

<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>97</b>
----------------------	-----------

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

### **ANEXO I**

### **ANEXO II**

**ANEXO III**

**ANEXO IV**

**ANEXO V**

**ANEXO VI**

**ANEXO VII**

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Vista panorâmica do Vale das Furnas, Açores	1
Figura 2.1 – Fonte do Idro, Braga ( <a href="http://www.eb1-braga.pt">www.eb1-braga.pt</a> )	6
Figura 2.2 – Nascente de água Pedras Salgadas, Chaves, Portugal	7
Figura 2.3 – Vale das Furnas, Açores	11
Figura 2.4 – Reprodução do “Mappa das Caldeiras das Furnas na ilha de São Miguel” de 1792 (retirado de Senna de Freitas, in Cruz 2004)	12
Figura 3.1 – Enquadramento geográfico do arquipélago dos Açores ( <a href="http://www.horta.uac.pt">www.horta.uac.pt</a> )	15
Figura 3.2 – Lagoa das 7 cidades, São Miguel, Açores ( <a href="http://www.viajar.clix.pt">www.viajar.clix.pt</a> )	16
Figura 3.3 – Fumarola da Caldeira Grande	17
Figura 3.4 – Mapa da distribuição das precipitações da ilha de São Miguel ( <a href="http://www.minerva.uevora.pt">www.minerva.uevora.pt</a> )	18
Figura 3.5 – Microplaca dos Açores (V.H.Forjaz, 1983)	21
Figura 3.6 – Esquema vulcanológico da ilha de São Miguel (V.H.Forjaz, 1983 mod.)	21
Figura 3.7 – Complexos vulcânicos da Ilha de São Miguel	23
Figura 4.1 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha A)	27
Figura 4.2 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha B)	28
Figura 4.3 – Excerto da Carta Geológica da ilha Terceira	33
Figura 4.4 – Localização da área de estudo e pontos de amostragem da ilha de São Miguel	33
Figura 4.5 – Caldeira da Rib. dos Tambores	34
Figura 4.6 – Caldeira Pêro Botelho	34
Figura 4.7 – Localização da área de estudo e pontos de amostragem na ilha Terceira	34
Figura 4.8 – Fonte Água Azeda	35

Figura 4.9 – Fonte Água Santa	35
Figura 4.10 – Princípios básicos da difracção de raios X	42
Figura 4.11 – Esquema de um difractómetro de fonte linear	43
Figura 4.12 – Esquema de um difractograma que se pode obter se a amostra fosse constituída pelos espécimens na figura em caixa; mostra as fases presentes (pela posição dos picos); a concentração das fases (pela altura dos picos); conteúdo amorfo (background) e a dimensão dos cristais (pela largura dos picos)	44
Figura 4.13 – Esquema de um espectrómetro de raios X	49
Figura 4.14 – Princípio da Fluorescência de raios X	50
Figura 4.15 – Esquema do espectrofotómetro de absorção atómica	57
Figura 4.16 – Esquema do cromatógrafo iónico (adaptado de Small, 1989)	60
Figura 5.1 – Parâmetros granulométricos das amostras de lamas das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativos às fracções < 0,063 mm e > 0,063 mm em relação à amostra total	71
Figura 5.2 – Parâmetros granulométricos das amostras de lamas das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativos às fracções < 0,063 mm e < 0,002 mm	72
Figura 5.3 – Valores da Superfície Específica das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	73
Figura 5.4 – Interestratificado de Ilite-Esmectite observado por S.E.M. na amostra 17F	75
Figura 5.5 – Alunite observada por S.E.M. na amostra 8A	75
Figura 5.6 – Valores de pH observados nas amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	76
Figura 5.7 – Valores da Capacidade de Troca Catiónica das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	78
Figura 5.8 – Valores da Expansibilidade das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	80

Figura 5.9 – Valores do Calor Específico das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	81
Figura 5.10 – Valores para os Tempos de Arrefecimento das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	83
Figura 5.11 – Diagrama de Piper para classificação de fácies hidrogeoquímicas	87
Figura 5.12 – Diagrama de Piper para classificação das fácies hidrogeoquímicas referentes às águas de nascente	88
Figura 5.13 – Diagrama de Piper para classificação das fácies hidrogeoquímicas referentes às águas de caldeira	88
Figura 5.14 – Diagrama triangular Cl – SO <sub>4</sub> – HCO <sub>3</sub> (Giggenbach, 1988)	89
Figura 5.15 – Diagrama triangular para as águas de nascente	89
Figura 5.16 – Diagrama triangular para as águas de caldeira	90
Figura 5.17 – Dendograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “clusters analysis” aos teores obtidos para os elementos vestigiais	92
Figura 5.18 – Dendograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “clusters analysis” aos teores obtidos para as terras raras	94

## LISTA DE QUADROS

	Pág.
Quadro 4.1 – Caudais de nascentes da ilha de São Miguel	32
Quadro 4.2 – Localização das amostras	36
Quadro 4.3 – Tempos de sedimentação para partículas com d.e.e < 0,002 mm	39
Quadro 4.4 – Gama de padrões para determinação de Ca e Mg por Espectrofotometria de Absorção Atômica	58
Quadro 5.1 – Percentagem dos minerais identificados nas amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira relativa à fracção < 0,063 mm	74
Quadro 5.2 – Percentagem dos minerais identificados nas amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira relativa à fracção < 0,002 mm	74
Quadro 5.3 – Composição Química das amostras de lama, das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativas aos Elementos Maiores e Perda ao Rubro (%)	77
Quadro 5.4 – Composição Química das amostras de lama, das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativas aos Elementos Menores (ppm)	77
Quadro 5.5 – Valores dos Cátions de Troca para as amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	79
Quadro 5.6 – Valores dos Limites de Liquidez e Plasticidade e respectivo Índice de Plasticidade das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	82
Quadro 5.7 – Valores de Abrasão e Índice de Abrasividade das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	84
Quadro 5.8 – Quadro resumo das principais propriedades das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira	85
Quadro 5.9 – Valores de pH, Condutividade e Temperatura das amostras de água da ilha de S. Miguel	86

Quadro 5.10 – Teores de Ca, Mg, K, Na, Cl, SO <sub>4</sub> e HCO <sub>3</sub> das amostras de água da ilha de S. Miguel	87
Quadro 5.11 – Teores de Elementos Vestigiais das amostras de água da ilha de S. Miguel	92
Quadro 5.12 – Teores de Terras Raras das amostras de água da ilha de S. Miguel	93



## 1. INTRODUÇÃO

Existem em Portugal lamas/argilas que são utilizadas para tratamentos medicinais, tanto na área geológica onde ocorrem naturalmente como em Centros de Thalassoterapia e Centros Termais. Portugal é também um país rico em excelentes águas minero-medicinais, algumas com elevado carácter termal. A sua diversidade é grande em termos das propriedades químicas e físicas.

No Vale das Furnas (Figura 1.1), na ilha de São Miguel, no arquipélago dos Açores existem mais de duas dúzias de nascentes de carácter hipertermal, mesotermal e hipotermal. Associadas a algumas dessas nascentes existem também lamas que são utilizadas localmente para tratamentos de certas doenças.

Este trabalho visa a caracterização de algumas dessas águas e lamas, para isso foram colhidas amostras de água de nascente, lama e água de caldeira. Posteriormente, houve também a oportunidade de amostrar as Furnas do Enxofre, na ilha Terceira, do mesmo arquipélago onde ocorrem lamas que poderão ter também aplicação em Geomedicina, nomeadamente em Peloterapia.



Figura 1.1 – Vista panorâmica do Vale das Furnas, Açores.

Pretende-se com este trabalho caracterizar algumas lamas/argilas e nascentes das ilhas de São Miguel e Terceira, do ponto de vista físico, mineralógico e geoquímico para possível aplicação em Peloterapia.

É também importante referir que no nosso país não existe regulamento quanto às propriedades que deverão ter as lamas/argilas para aplicação em Peloterapia. Com este trabalho, pretende-se também estabelecer quais as melhores metodologias a adoptar para a caracterização de lamas para Peloterapia. Assim, todas as amostras foram sujeitas a um conjunto de análises e ensaios que achamos relevantes para a sua caracterização.

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

O primeiro capítulo aborda os motivos e objectivos dos estudos que conduziram à realização desta dissertação, assim como uma breve descrição dos restantes capítulos.

No capítulo 2 faz-se referência à temática da Peloterapia e Termalismo, tema de dissertação deste trabalho. Os materiais geológicos, como é o caso das argilas/lamas e águas termais, têm sido usados, desde há muitos anos, para tratamento de várias afecções. A utilização de argilas/lamas em Peloterapia está condicionada pelas características das mesmas, razão pela qual é feita a descrição dos requisitos necessários para a sua utilização. É também abordado, de forma sucinta, o panorama nacional no que diz respeito a tratamentos com pelóides e termalismo nos Açores.

O capítulo 3 refere-se ao enquadramento geográfico do Arquipélago dos Açores nomeadamente os aspectos geomorfológicos, climáticos e humanos. Neste capítulo são também apresentados alguns dados estatísticos das ilhas de São Miguel e Terceira. Neste capítulo é também abordado o enquadramento geológico do arquipélago assim como a geologia das ilhas de São Miguel e Terceira.

O capítulo 4 refere-se à descrição dos materiais amostrados assim como dos métodos escolhidos para análise. Na primeira parte deste capítulo é descrita a geologia dos materiais colhidos e amostragem. Na segunda parte são descritas as técnicas e métodos analíticos utilizados nomeadamente a análise textural, análise mineralógica, análise química e ensaios tecnológicos realizados. É também exposto o princípio teórico em que se baseia o método de análise multivariada utilizado no tratamento dos dados químicos referentes às águas.



No capítulo 5 é apresentada a análise e interpretação dos resultados da análise textural, mineralógica, química e ensaios tecnológicos para as lamas em estudo assim como os valores dos parâmetros físico-químicos, teores de Elementos Vestigiais e Terras Raras obtidos para as águas. É também apresentada a análise estatística efectuada para os resultados de Elementos Vestigiais e Terras Raras.

No capítulo 6 são apresentadas as considerações relativas aos resultados e respectivas limitações, assim como as conclusões e possibilidades para trabalhos futuros.

No final deste trabalho são apresentadas todas as referências bibliográficas utilizadas, seguidas dos anexos com as tabelas de resultados, quadros e difractogramas necessários a uma mais fácil compreensão deste estudo.



## 2. PELOTERAPIA E TERMALISMO

### 2.1 – Resenha Histórica

Desde tempos pré-históricos que o Homem utiliza a argila/lama para fins terapêuticos. As placas de argila de Nippur, na Mesopotâmia, escritas à cerca de 2500 anos A.C., faziam referência à “bondade da argila” para o tratamento de feridas e para parar hemorragias.

No antigo Egipto, os médicos dos Faraós usavam ocre amarelo (mistura natural de argila e óxidos/hidróxidos de ferro) para curar feridas da pele e afecções internas, devido às suas propriedades antisépticas, absorventes e purificadoras. A argila/lama era usada também no processo de mumificação (Gomes, 2002).

A geofagia (ingestão deliberada de terra, solo ou argila pelo Homem) é prática ainda corrente em certos países e comunidades, sendo conhecida desde a antiguidade e sido referida em primeiro lugar por Aristóteles (Mahamey et al., 2000 in Gomes, 2002).

O livro mais antigo que se conhece, o Papyrus Ebers, escrito no ano 1550 A.C., refere a lista de doenças e remédios minerais à base de argila (Reinbacher, 1999 in Gomes, 2002). De entre as argilas medicinais mais famosas mencionam-se a “*Bolus Armenus*” (uma argila vermelha) que ocorre em grutas nas montanhas de Cappadocio, na antiga Arménia (actual Turquia) e as “*terras*” das ilhas gregas de Lemnus, Chios, Samos, Milos e Kimolos, entre as quais merece destaque a chamada “*terra sigillata*” da ilha de Lemnus, assim chamada porque depois da argila branca adstringente e absorvente ser preparada sobre a forma de pequenos discos estes eram marcados ou carimbados com o selo da cabra, a marca da deusa Diana ou Artémis.

Os mais antigos registos da utilização da água em banhos e abluções datam de 4000 anos A.C., na Índia. Os Hebreus e os Egípcios admitiam que certos tipos de banhos poderiam tratar a lepra, mas é Hérodoto (séc.V, A.C.) quem distingue o potencial terapêutico das águas com alto teor de minerais e procura sistematizá-las e relacionar as acções dessas águas com a época do ano. Foram contudo, os romanos que desenvolveram os banhos públicos, acumulando conhecimentos sobre as acções e os tipos de água.

Em Portugal há vestígios arqueológicos na cidade de Braga de uma fonte, a do Idro (Figura 2.1), cuja água tinha indicações terapêuticas, já aplicadas antes da invasão romana.



Figura 2.1 – Fonte do Idro, Braga ([www.eb1-braga.pt](http://www.eb1-braga.pt).)

O primeiro estudo, no nosso país, da composição química das águas minero-medicinais aparece após a reforma pombalina do ensino universitário e foi realizado na Universidade de Coimbra, nas águas obtidas nas Caldas da Rainha, termas que até hoje mantêm o nome que as relaciona com D. Leonor, Rainha de Portugal no séc. XV, que fundou estas Caldas junto a Óbidos.

O termalismo, isto é a ciência da utilização das águas termais, teve, em Portugal, um crescimento significativo a partir do séc. XIX.

No presente verifica-se um crescente interesse, em muitos casos da saúde humana, por tratamentos que envolvam meios naturais em substituição ou complemento de tratamentos da medicina convencional. O tratamento com meios naturais denominado *naturoterapia* envolve distintas metodologias, tais como: fitoterapia, hidroterapia, peloterapia, psamoterapia, thalassoterapia, etc. Actualmente a *Geomedicina* compreende a utilização de vários produtos geológicos, tais como salgema, pelitos (argilas ou lamas), psamitos (areias finas), água ou outros produtos do mar, etc. Volta a recolocar-se a importância do termalismo e discutem-se os princípios que a orientam, considerando essas acções numa perspectiva global.

Portugal é um país excepcionalmente rico em Centros Termais (Figura 2.2) devido à enorme ocorrência de nascentes minero-medicinais. Estes Centros, que até há uns anos atrás estiveram muitos deles em declínio, voltam, nos dias de hoje, a ser muito procurados. Podemos constatar que os Centros Termais são principalmente procurados por pessoas com mais de 40 anos e para tratamento de problemas neuro-musculares e



articulares, gastro-intestinais, de natureza respiratória e epidérmicos/dérmicos. Este facto deve-se principalmente a dois factores: por um lado observamos por parte dos Centros Termais uma maior oferta de tratamentos e por outro lado uma maior procura de tratamentos não só relacionados com as afecções acima descritas mas também relacionados com o combate ao *stress*.



Figura 2.2 – Nascente da água Pedras Salgadas, Chaves, Portugal.

## 2.2 – Argilas/Lamas utilizadas em Peloterapia

Os materiais geológicos, pelíticos ou lutíticos, como é o caso das argilas/lamas, têm sido usados, desde há muitos anos, em geomedicina, nomeadamente em Peloterapia. De facto, certos tipos de argila/lamas são utilizados universalmente, quer em centros de thalassoterapia, quer em locais ao ar livre, para tratamentos geralmente sobre a forma de banhos de argila/lama ou sob a forma de cataplasmas quentes.

As principais aplicações da argila/lamas em Peloterapia têm lugar sob a forma de aplicações directas no tratamento de afecções da pele, tais como, psoríase (Trespolti et al., 1996), seborreia (Torresani, 1990, in Gomes, 2002) e acne ou sob a forma de cataplasmas no tratamento de afecções reumáticas (Messini, 1960), antropatias, e em processos pós-traumáticos e luxações (Letizia, 1975, in Gomes, 2002).



A argila/lama utilizada em aplicações pelo Homem caracteriza-se, em particular, pelas suas propriedades adsorventes e absorventes, função da respectiva composição a qual compreende minerais argilosos, tais como a caulinite, esmectite, illite, os mais frequentes entre outros, e minerais não argilosos, tais como quartzo, feldspato, calcite e goethite, também os mais frequentes entre outros, podendo ocorrer associados aos minerais argilosos e não argilosos compostos orgânicos de natureza e teor diversos. As propriedades adsorventes de todos os minerais argilosos, que são filossilicatos, mais precisamente aluminossilicatos hidratados, cuja dimensão das respectivas partículas ou cristais é em regra inferior a 2  $\mu\text{m}$ , permite que eles fixem ou retenham de modo reversível determinadas moléculas ou iões. São também as propriedades absorventes de alguns minerais argilosos que permitem incluir nas respectivas estruturas cristalinas, de modo mais duradouro, determinadas moléculas. São estas duas propriedades mais a capacidade de reter calor que as argilas possuem que justificam, no essencial, o uso da argila pelo Homem, em aplicações terapêuticas internas ou externas.

Argilas sedimentares e hidrotermais, particularmente quando portadoras de minerais argilosos do grupo da esmectite, com ou sem preparação prévia, têm sido e continuam a ser utilizadas em geomedicina como materiais naturais curativos.

Também, argilas/lamas contendo certos minerais argilosos como a caulinite, esmectite, sepiolite e talco, são incorporadas em cosméticos e fármacos, no último caso actuando como excipientes e coadjuvantes (cargas, dispersantes, lubrificantes e surfactantes) (Gomes, 2002).

Quando presentes em fármacos os minerais argilosos actuam principalmente como inertes, embora possam influenciar a taxa de libertação dos agentes activos assim como a sua degradação e eliminação.

Devido ao seu elevado poder absorvente a argila é utilizada, por via interna, no tratamento de afecções do aparelho digestivo, tais como, com efeito cicatrizante úlceras, cólicas, diarreia, etc., promovendo a formação de uma película protectora sobre a mucosa gastrointestinal. Para o efeito, podemos encontrar disponível nas farmácias a argila sobre a forma de pó que é misturado com água ou comprimidos.

Algumas das argilas/lamas usadas actualmente em aplicações medicinais provêm de depósitos relacionados com nascentes termais, e são aplicadas devido às suas propriedades anti-inflamatórias, quer sob a forma de banhos de lama, quer sob a forma de pelóides (cataplasmas ou emplastros quentes). Estes são particularmente recomendados no tratamento de lesões crónicas articulares com rigidez, afecções osteoarticulares e musculares devido à baixa dissipação de calor que caracteriza a argila dos emplastros.





Os estabelecimentos termais vêm as reservas de pelóides naturais formados à volta das nascentes termais baixarem continuamente, pelo que actualmente recorrem a pastas de argila oriunda de outros locais que é submetida a tratamentos apropriados para a sua utilização (Gomes, 2002).

Actualmente, alguns estudos estão a ser efectuados, principalmente na área da maturação das lamas. Merecem particular referência: as alterações físicas e bioquímicas de lama termal após maturação (Galzigna et al., 1996); o efeito da maturação nas propriedades mineralógicas e físico-químicas em argilas ilitico-esmectíticas (Sánchez et al., 2002) e os efeitos da maturação com diferentes tipos de águas minerais (Veniale et al., 2004). Também se encontram alguns estudos sobre a utilização de matérias-primas pelíticas em Centros Termais (Summa & Tateo, 1998), a aplicação de bentonites em Peloterapia, o estudo das propriedades mineralógicas e tecnológicas (Cara et al., 2000) e as propriedades termais das bentonites para aplicação em Peloterapia (Cara et al., 2000).

### **2.3 – Características das Argilas/Lamas utilizadas em Peloterapia**

Para ser efectiva em Peloterapia a argila/lama necessita possuir determinados requisitos, tais como:

- ❑ granularidade fina;
- ❑ elevada superfície específica;
- ❑ elevada capacidade de troca catiónica;
- ❑ elevado calor específico;
- ❑ alta taxa de arrefecimento;
- ❑ fácil manuseamento;
- ❑ e sensação agradável quando aplicada directamente sobre a pele.

Todas estas propriedades são dependentes da granularidade assim como da composição mineral e química (Gomes, 2002; Setti & Veniale, 2004).

Geralmente, as argilas que contêm esmectite e palygorskite como minerais principais são as mais utilizadas como argilas curativas porque possuem de modo mais notório as propriedades referidas. Há também estudos sobre as propriedades térmicas consideradas relevantes, como a capacidade calorífica e difusividade do calor, de pelóides preparados

com formulações em que participam a caulinite, bentonite, areia e silte. Estes puseram em evidência o pelóide mais rico em esmectite.

### 2.3.1 – Panorama Nacional

Em Portugal, actualmente, tratamentos com pelóides, argilas/lamas de fina granularidade, geralmente de origem relacionada com nascentes ou fontes termais, estão limitados, tanto quanto sabemos, a três Centros de Thalassoterapia, situados na Costa da Caparica, em Armação de Pêra e na ilha da Madeira (Hotel Crown Plaza). Importa referir também tratamentos com pelóides fora de Centros de Thalassoterapia ou Termais, mais precisamente “in situ”, em locais situados junto à costa Atlântica, como são os casos da Praia da Consolação, da Praia do Meco, da Praia da Parede e da Praia do Burgau.

Ainda relativamente a tratamentos com pelóides, merece particular referência a aplicação de banhos de lama no Centro Termal do Vale dos Cucos, Torres Vedras (actualmente desactivada por motivos de obras de remodelação). A lama aplicada nos tratamentos, ocorre numa caixa de falha associada a uma nascente de água, falha que se admite atingir formações geológicas de posicionamento profundo. Segundo Choffat, águas meteóricas infiltradas através de calcários do Jurássico Médio e descendentes até camadas impermeáveis de posicionamento profundo da ordem dos 700 metros, aqueceram de modo a que na emergência manifestam temperatura próxima de 40 °C e, depois de atravessarem depósitos de salgema e de outras naturezas, ascenderam até à superfície. Com base em testemunhos arqueológicos encontrados localmente, admite-se que as águas termais dos Cucos e as suas propriedades terapêuticas tivessem sido utilizadas durante a ocupação romana (Gomes, 2002).

As nascentes dos Cucos são do tipo artesiano e a água que ascende através de uma fractura transporta em suspensão a argila que depois deposita. Cerca de 6-7 toneladas de lama de cor cinzenta-escura, de granularidade extremamente fina com cheiro a gás sulfídrico, são colhidas todos os anos num túnel com 30 a 40 metros de extensão construído sobre a referida falha. A lama colhida passa para tanques de maturação onde permanece cerca de 6 meses. A maturação produz um enriquecimento de finos por efeito da desagregação dos aglomerados de argila e alterações químicas por efeito de actuação bacteriana. Assim, a lama de Vale dos Cucos representa um raro recurso mineral renovável conhecido.

Nas termas de Vale dos Cucos efectuam-se banhos de água, banhos de lama (aplicados a 38-39 °C), cataplasmas de lama quente e ingestão de água. Estas aplicações são utilizadas no



tratamento de doenças tais como: artrite reumatóide, artrite psoriásica, reumatismo extra-articular, artroses de vários tipos, e espondilite anquilosante, etc.

Neste trabalho, sempre que possível, será feita referência à lama de Vale dos Cucos como termo de comparação uma vez que esta lama é utilizada em tratamentos termais e a sua aplicação é a única da qual se encontra registo em Portugal Continental.

Nos Açores, no Vale das Furnas, ilha de S. Miguel, brotam geiseros de águas ferventes e lamas sulfurosas de cor cinzenta-escura (Figura 2.3), umas e outras aplicadas no Centro Termal do Balneário das Furnas em tratamentos de afecções, essencialmente do foro respiratório e reumático, sob a forma de cataplasmas e banhos. Esta lama é muito fina tem odor em enxofre e apresenta uma cor cinzenta-escura. Neste trabalho, foi estudada uma amostra cedida pelo Centro Termal do Balneário das Furnas a qual também utilizamos como referência.



**Figura 2.3 – Vale das Furnas, Açores.**

Na Madeira foram estudadas as propriedades relevantes da bentonite da ilha de Porto Santo (Gomes & Silva, 2001) tendo em vista a sua utilização no Centro de Geomedicina de Porto Santo em tratamentos complementares aos dos banhos de areia carbonatada biogénica que ocorre nas praias e dunas do mesmo local.

## 2.4 – As águas termais nos Açores

O aspecto histórico relacionado com a água subterrânea nos Açores é de grande importância e é demonstrado pelas numerosas lendas relacionadas com capacidades curativas das águas. É de Senna Freitas (1614) o reconhecimento das propriedades terapêuticas das águas minerais e termais dos Açores. No entanto, e não obstante o facto de Senna Freitas ter estudado as águas dos Açores na sua obra, é Fructuoso (1583?) que nas “Saudades da Terra” oferece os primeiros apontamentos sobre as propriedades das águas açorianas (*“na qual Ribeira Quente se curam muitas pessoas de flegma, salsa e sarna e outras enfermidades, tomando nela banhos, sem mais outros suadouros; a que não faltam, se não oficinas e edifícios para se igualarem com as celebradas Caldas da Rainha”*).



Figura 2.4 – Reprodução do “Mappa das Caldeiras das Furnas na ilha de São Miguel” de 1792 (retirado de Senna de Freitas, in Cruz 2004).

Dois séculos depois é que aparecem as primeiras referências a instalações balneares, nomeadamente nas Furnas (*“na proximidade desta Caldeira Grande, está outra mais pequena com pouca diferença de calor, e qualidade de agua, cuja corrente se encorpóra mais abaixo do nascimento com a agua da Caldeira Grande, e vão entrar na caza de banho alli próxima, que he*

*uma choupana que mandou fazer D. Maria Magdalena da Camera, natural da mesma Ilha, que por diferentes moléstias que padece dá por bem empregada a jornada que alli faz todos os annos”;* Valois da Silva, 1791 in Cruz, 2004). Estes banhos não eram mais do que choupanas com cobertura de palha, em cujo interior eram colocadas banheiras de madeira (Figura 2.4). Estes balneários “toscos” localizavam-se junto às emergências termais associadas a fumarolas.

O desenvolvimento do termalismo nas Furnas, o pólo de maior desenvolvimento nos Açores, sofreu um grande impulso no final do século XVIII e durante o século XIX, com a edificação de 15 edifícios para balneoterapia, quer públicos, quer privados. Infelizmente, a actividade de balneoterapia nos Açores sofreu um declínio desde o século XX e, em resultado deste retrocesso, numerosos balneários encontram-se actualmente fechados, ou mesmo em ruínas. A construção do actual Centro Termal das Furnas iniciou-se em 1863 e posteriormente sofreu obras de recuperação em 1986 e 1990 e este Centro continua em funcionamento até aos dias de hoje.



### 3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO DO ARQUIPÉLAGO DOS AÇORES

#### 3.1 – Enquadramento Geográfico

O arquipélago dos Açores situa-se em pleno Oceano Atlântico Norte entre as latitudes 37° e 40° N e as longitudes 25° e 31° W, a uma distância de cerca de 1600 Km do continente Europeu (Figura 3.1). Situado em plena Crista Central Atlântica, sensivelmente a um terço do caminho entre a costa ocidental do continente europeu e a costa oriental da América do Norte, os Açores correspondem ao extremo mais ocidental da Europa.

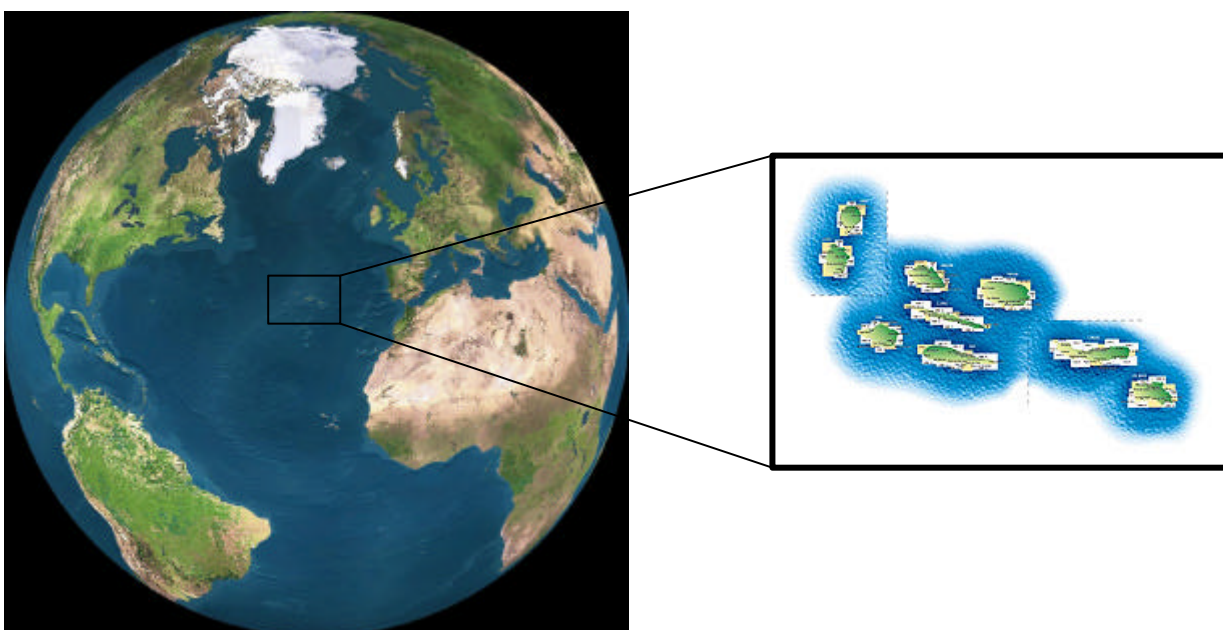


Figura 3.1 – Enquadramento geográfico do arquipélago dos Açores ([www.horta.uac.pt](http://www.horta.uac.pt)).

##### 3.1.1 – Aspectos Geomorfológicos

O arquipélago dos Açores é composto por nove ilhas e diversos ilhéus, dispostas ao longo de um conjunto de alinhamentos tectónicos de orientação geral WNW-ESSE. Todas de origem vulcânica, apresentam aspectos morfológicos diversificados mas com traços geológicos comuns. A sua origem está associada às erupções vulcânicas ocorridas quando da orogenia Alpina na Era Terciária e que se prolongam até à actualidade, como aconteceu com a erupção dos Capelinhos, junto à ilha do Faial (1957-58).



As ilhas do Arquipélago dos Açores estendem-se por uma faixa com cerca de 600 Km de extensão, segundo três grupos distintos: o Grupo Ocidental inclui as ilhas de Flores e Corvo, o Grupo Central as ilhas Terceira, Graciosa, São Jorge, Pico e Faial, enquanto o Grupo Oriental integra as ilhas de São Miguel e Santa Maria e os ilhéus das Formigas.

As ilhas emergem de um planalto submarino com profundidade média de 1500 m, numa zona de intensa actividade sísmica, que faz parte da cordilheira central do Atlântico.

De uma maneira geral, o relevo dos Açores é bastante acidentado e vigoroso: quase todas as ilhas são percorridas, na direcção EW, por montanhas com duas vertentes, semeadas de cones vulcânicos e retalhadas por grandes ravinas e vales estreitos e profundos por onde correm ribeiras. Os aspectos morfológicos das ilhas derivam dos tipos de erupção e do estado de erosão que sofreram. Há ilhas que assumem a forma simples de um cone (Corvo e Faial), enquanto outras se caracterizam por formas de associação entre diversos maciços vulcânicos ligados por plataformas com níveis de declive variáveis (São Miguel) ou por formas eruptivas alinhadas ao longo de fendas (São Jorge). Noutros casos verificam-se formas mistas.

As grandes lagoas que caracterizam algumas ilhas dos Açores (Figura 3.2) são também elas uma prova viva da actividade vulcânica: situadas em cones vulcânicos, elas são depressões que resultaram do abatimento superior das crateras vulcânicas. Na ilha de S. Miguel, a das Sete Cidades, característica pelas cores azul e verde água, é dos exemplos mais representativos.



**Figura 3.2 - Lagoa das 7 cidades, São Miguel, Açores ([www.viajar.clix.pt](http://www.viajar.clix.pt))**





Figura 3.3 - Fumarolas da Caldeira Grande

Para além das formas de relevo tipicamente vulcânicas ainda bem conservadas (como são os cones e as caldeiras), e das recentes erupções (Capelinhos, 1957-58) que atestam a existência de um vulcanismo activo, existem também manifestações vulcânicas secundárias (*fumarolas*) bastante significativas em algumas ilhas (Figura 3.3).

Dada a sua origem, as rochas predominantes nas ilhas dos Açores são sobretudo vulcânicas: basalto, cinzas vulcânicas, mais ou menos consolidadas, tufos e pedras pomes.

O encontro das terras com o mar dá-se frequentemente através de declives muito acentuados, sendo a agressividade das costas cortada apenas por algumas praias. A erosão, particularmente pela acção das vagas, tem talhado nas costas das ilhas arribas que atingem por vezes 500 m de altura. Com os pequenos fragmentos da erosão que são transportados para o interior das baías abrigadas por promontórios formaram-se as praias existentes.

A costa alta e escarpa, dá por vezes lugar às “fajãs” que se formam entre as arribas e o mar, por acumulação na base das arribas, dos sedimentos transportados pelos cursos de água. As fajãs são áreas cujo solo fértil constitui um importante atractivo à fixação das populações. A agricultura e a pecuária são de facto importantes actividades económicas da população das ilhas dos Açores.

### 3.1.2– Aspectos Climáticos

Os Açores têm um clima temperado marítimo. A latitude, a insularidade, o relevo e a corrente quente do golfo do México são factores cuja acção conjugada determina as características climáticas do arquipélago, em particular o seu regime termo-pluviométrico.

A variabilidade dos estados do tempo está também associada às oscilações em latitude do Anticiclone dos Açores e das perturbações da frente polar.

As chuvas, regularmente distribuídas ao longo do ano, são particularmente abundantes no Outono e no Inverno (quando o Anticiclone dos Açores desce mais em latitude deixando o arquipélago sob influência das perturbações da frente polar). O período estival é, nos Açores, bastante curto (ou inexistente nas ilhas mais ocidentais que ficam também mais a norte) e corresponde aos meses de Julho e Agosto, devido à posição do Anticiclone dos Açores.

O relevo (altitude e orientação) condiciona a distribuição dos elementos climáticos em cada uma das ilhas, como é exemplo o mapa da distribuição das precipitações da ilha de São Miguel (Figura 3.4). As amplitudes térmicas são, em geral, baixas (insularidade) e a temperatura média anual também bastante amena (influência da corrente quente do Golfo).

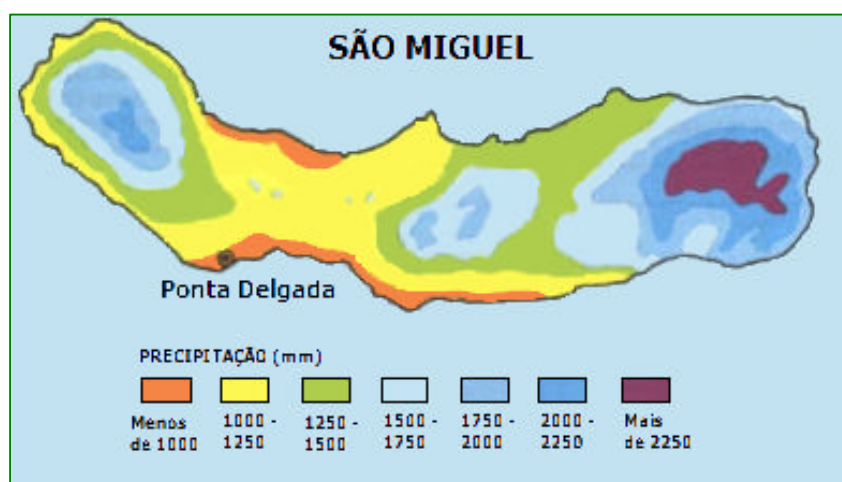


Figura 3.4 – Mapa da distribuição das precipitações da ilha de São Miguel (www.minerva.uevora.pt).

### 3.1.3 – Aspectos Humanos

“O arquipélago dos Açores foi introduzido na história pelos portugueses, na época das descobertas e do encontro de culturas europeias com as do novo mundo e das velhas civilizações orientais, quando novas técnicas de navegação marítima permitiram enfrentar as ondas e os ventos para além do *Mare Nostrum* do Mediterrâneo” (www.minerva.uevora.pt).

Ao longo da história de cerca de 500 anos de ocupação humana dos Açores, as actividades económicas e a organização do espaço, têm sido condicionadas pelas condições naturais das ilhas. As respostas da população açoreana aos condicionalismos físicos e o aproveitamento das potencialidades naturais do arquipélago são um misto de insularidade e de aproximação às duas margens do Atlântico. Os Açores são um território bastante marcado pela emigração e a América do Norte tem sido o principal destino dos Açoreanos.

### 3.1.3.1 – A Ilha de São Miguel

São Miguel foi a segunda ilha do arquipélago a ser descoberta, no dia 8 de Maio de 1444 em navio capitaneado por Frei Gonçalo Velho, Senhor de Almourol, tendo como piloto um experimentado algarvio de nome Vicente que fundeou a embarcação em frente da Povoação Velha, local onde se realizou a primeira missa (Bento, 1993 in Forjaz, 1994).

Actualmente a ilha de São Miguel é a mais povoada e a mais desenvolvida do território açoriano. Apresenta-se de seguida alguns dados estatísticos da ilha:

**Idade:** 4 milhões de anos (basaltos aflorantes)

**Superfície:** 746.76 Km<sup>2</sup>

**Comprimento (E-W):** 63.5 Km

**Largura máxima:** 15.5 Km (Ajuda)

**Largura mínima:** 8 Km ( Pópulo)

**Cota Máxima:** 1108 Km (Pico da Vara)

**População:** 132000 habitantes

**Temperatura média:** 17.5 °C

**Precipitação média:** 1136.6 mm

**Evaporação média:** 750.0 mm

**Insolação:** 36.3 %

**Velocidade do vento média:** 14.4 Km/h

**Humidade média:** 79%

**Temperatura do mar:** 15.2 – 22.0 °C

### 3.1.3.2 – A Ilha Terceira

Como indica o seu nome, foi a terceira ilha a ser descoberta. Designada por ilha de Jesus Cristo no período do seu reconhecimento pelos navegadores portugueses, o povoamento inicia-se, cerca de 1450. Apresenta-se de seguida alguns dados estatísticos da ilha:

**Superfície:** 381.96 Km<sup>2</sup>

**Comprimento (E-W):** 29 Km

**Largura máxima:** 18 Km

**Cota Máxima:** 1022 m (Serra de Santa Barbara)

**População:** 59000 habitantes

**Temperatura média:** 17.5 °C

**Temperatura do mar:** 17 – 22.0 °C

## 3.2 – Enquadramento Geológico

### 3.2.1 – Introdução

As ilhas dos Açores são todas de origem vulcânica e correspondem a elevações do fundo oceânico, resultantes da acumulação de materiais vulcânicos. O arquipélago está situado numa zona de grande actividade sísmica e vulcânica, localizada na junção de três placas tectónicas: Placa Euroasiática, Placa Norte Americana e Placa Africana.

Ainda não existe um modelo estrutural que explique a génese e a evolução das ilhas açorianas. A fronteira entre a Placa Euroasiática e a plataforma açoriana para uns autores corresponde à fractura S. Jorge – S. Miguel. Outros autores situam-na ao longo do canal Pico – S. Jorge, etc. Na figura 3.5, sete das ilhas açorianas ocupam um território de contorno triangular denominado Microplaca dos Açores (V.H.Forjaz, 1983) que se movimenta globalmente para oriente, acompanhando as duas grandes placas envolvidas (Placa Africana e a Placa Euroasiática) embora com velocidades diferentes. As tensões máximas estarão concentradas na área S. Miguel – Santa Maria assim se explicando a elevada sismicidade de S. Miguel e a rotação de  $\Sigma$  para WE das fases mais antigas daquela ilha (eixo Furnas – Nordeste).



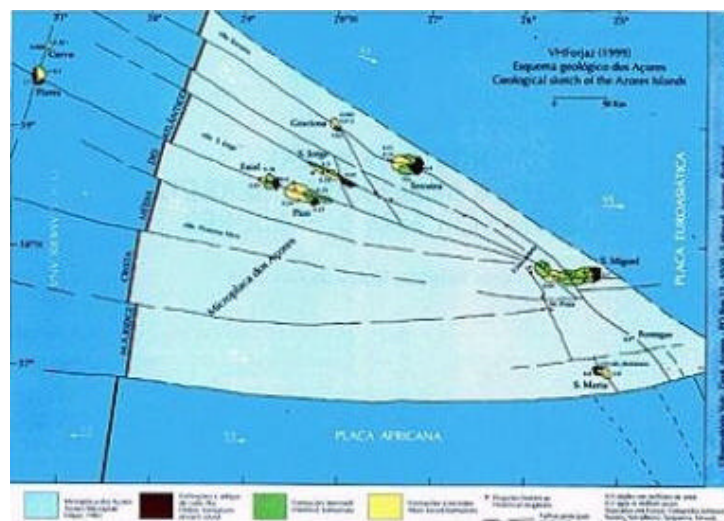


Figura 3.5 – Microplaca dos Açores (V.H.Forjaz, 1983).

Devido ao enquadramento geotectónico acima referido, estas ilhas têm sido cenário de frequentes erupções vulcânicas desde tempos imemoráveis, tendo ocorrido após o seu povoamento, no século XV, cerca de 30 eventos vulcânicos.

### 3.2.2 – Geologia da Ilha de São Miguel

A ilha de São Miguel formou-se à cerca de 40 Ma ao longo de 6 grandes fases vulcânicas (desde o Complexo Vulcânico do Nordeste ao Complexo Vulcânico dos Picos) onde duas se encontram extintas (Nordeste e Povoação) e as restantes se prolongarão por milénios (Figuras 3.6 e 3.7).

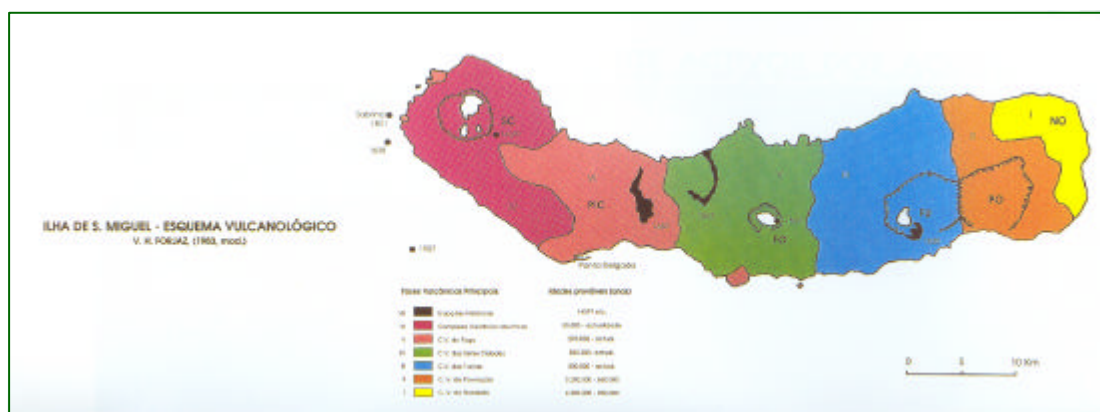


Figura 3.6 – Esquema vulcanológico da ilha de São Miguel (V.H.Forjaz, 1983 mod.).

A ordem das erupções vulcânicas, com base nos levantamentos geológicos da ilha é:

A – Durante o Neogénico (Miocénico e Pliocénico) começaram as erupções basálticas e ankaramíticas que formaram a parte oriental da ilha (regiões de Fenais de Ajuda, Achada, Achadinha, Algarvia, Nordeste, Faial da Terra, etc.).

B – Às primeiras erupções basálticas seguiu-se a formação do vulcão da Povoação com o aparecimento de andesitos peridotíticos.

C – Enquanto o vulcão da Povoação estava em pleno funcionamento, o vulcão das Furnas entrou em actividade, dando sucessivamente lavas traquíticas e sobretudo andesitos peridotíticos.

É possível que, mais ou menos na mesma época, tivessem começado a formar-se os vulcões da Serra de Água de Pau e das Sete Cidades.

D – Depois das primeiras erupções do vulcão das Furnas formou-se a sua caldeira por explosão e abatimento.

E – A edificação da maior parte dos aparelhos secundários na superfície do planalto da Achada das Furnas, com erupções de andesitos peridotíticos e de basaltos, deu-se depois da formação da cratera principal das Furnas.

É provável que, concomitantemente, se tivessem dado erupções do mesmo tipo nas vertentes exteriores do maciço das Sete Cidades e na zona dos Picos da região de Ponta Delgada.

Nas escarpas da área da Povoação e do Faial da Terra numerosos filões de andesito peridotítico, contemporâneos das erupções da Achada das Furnas, cortaram as lavas andesíticas mais antigas.

F – As erupções de traquitos plagioclásicos, nos vulcões das Furnas e da Povoação, precederam as erupções dos traquitos alcalinos e hiperalcalinos.

No mesmo momento, erupções de basaltos e de andesitos peridotíticos continuaram na periferia da Serra de Águas de Pau, na área de Ponta Delgada e na periferia do maciço das Sete Cidades, prolongando-se até os tempos históricos (Zbyszewski et al, 1958).

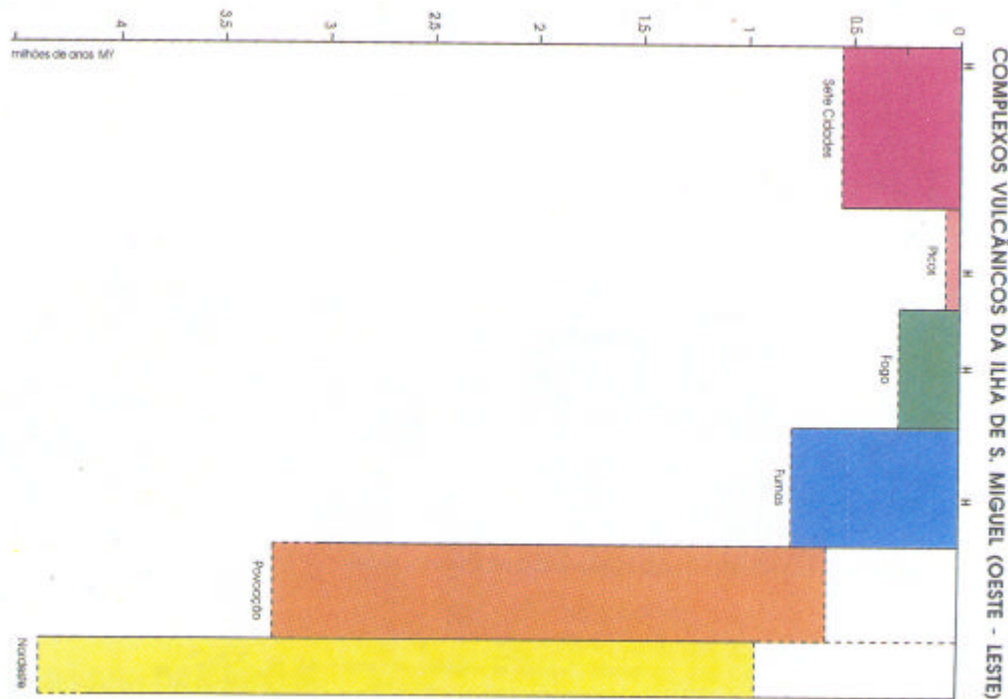


Figura 3.7 – Complexos vulcânicos da Ilha de São Miguel.

### 3.2.3 – Geologia da Ilha Terceira

A ilha Terceira é constituída por numerosos aparelhos vulcânicos, os quais deram lugar a emissões de lavas e saídas de abundantes projecções de granulometria diversa.

- Serra de Santa Bárbara;
- Maciço da Serra de Morião;
- Maciço do Pico Alto;
- Complexo desmantelado da Serra do Cume e da Serra da Ribeirinha, separados pela Caldeira dos Cinco Picos.

A ordem das erupções vulcânicas, com base nos levantamentos geológicos da ilha é:

#### A – Erupções vulcânicas do Maciço de Santa Bárbara

Em cada fase as erupções parecem ter principiado na parte oriental da ilha, propagando-se progressivamente até à extremidade ocidental.



As erupções neste maciço começam com duas primeiras fases a andesítica (nas arribas do litoral observa-se a presença de um complexo inferior de lavas negras em bancadas, separadas por níveis delgados de tufos e de escórias castanhas ou avermelhadas) e a basáltica (em que se verifica que os andesitos do complexo anterior são cortados por filões e cobertos, em certos sítios, por lavas basálticas, nas regiões de Biscoitos, Altares, Raminho, Doze Ribeiras e Santa Bárbara). A segunda fase andesítica sucede à anterior e é observável a Norte na área do Pico de Matias Simão, a sul na área de Doze Ribeiras e de Nossa Senhora do Pilar. Seguiu-se a fase traquítica e traquiandesítica (caracterizada no interior da Caldeira de Santa Bárbara); a terceira fase andesítica (caracterizada por novas erupções nos flancos e periferia do maciço e por aparecimento de aparelhos secundários) e por fim a segunda fase basáltica (na periferia da Serra de Santa Bárbara) no final do século XVIII (Zbyszewski et al, 1971).

#### B – Sequência das erupções nos outros grandes maciços vulcânicos

De um modo geral, parece ter sido em muito, semelhante à sucessão observada na Serra de Santa Bárbara.

No Maciço da Serra do Morião e da Caldeira do Guilherme Moniz, não se conhecem as duas primeiras fases vulcânicas que se identificaram na Serra de Santa Bárbara (a não ser talvez, os andesitos peridóticos que afloram junto ao mar a E e W do istmo que une o Monte Brasil à ilha, em Angra do Heroísmo).

Assim, as erupções parecem ter começado por uma intensa fase traquítica na Serra do Morião e Pico da Matela. A terceira fase andesítica está mal representada. Pelo contrário a segunda fase basáltica, muito intensa, corresponde às erupções dos Piquinhos e a norte nas imediações do Algar do Carvão e a NW nas imediações da Criação do Filipe.

No Maciço do Pico Alto, também as primeiras erupções pertencem à fase traquítica e formaram o Pico das Pardelhas e o Pico Alto. Estas erupções podem ser mais antigas e pertencer à segunda fase andesítica. A terceira fase andesítica parece ter sido representada a NW pelas lavas ácidas no Terreiro da Marcela e que correram para norte atingindo o mar junto dos Biscoitos.

Finalmente, a fase basáltica moderna deu o importante derrame da caldeira do Guilherme Moniz há cerca de 2115 +/- 115 anos.

Na Serra do Cume e na Serra da Ribeirinha a fase traquítica está bem representada. Foi seguida pela fase andesítica, que corresponde a erupções do tipo fissural que se deram





na vertente E da Serra do Cume e no flanco W da Serra da Ribeirinha. A fase basáltica mais importante desenvolveu-se, sobretudo, no interior da Caldeira dos Cinco Picos e, com menos intensidade na periferia do maciço (Feteira, Ribeirinha e Cabo da Praia) (Zbyszewski et al, 1971).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL

### 4.1 – Materiais

Os materiais amostrados, cuja caracterização física e química é o objectivo deste trabalho, foram lamas/argilas e águas colhidas na ilha de São Miguel e lamas da ilha Terceira, nos Açores. A primeira campanha de recolha decorreu entre os dias 25 e 26 de Outubro de 2002 na ilha de São Miguel, e a segunda campanha decorreu entre os dias 22 e 23 de Julho de 2003 na ilha da Terceira.

#### 4.1.1 – Geologia dos materiais colhidos na ilha de São Miguel

##### 4.1.1.1. – Depósitos das caldeiras naturais e das Fumarolas

As amostras colhidas na ilha de São Miguel correspondem às Formações Sedimentares dos Depósitos das caldeiras naturais e das fumarolas (Cn): tratam-se de depósitos de precipitação, siliciosos, esbranquiçados, acinzentados ou ferruginosos, acompanhados muitas vezes por eflorescências de enxofre (Zbyszewski et al., 1959).

Estes depósitos acompanham sempre as nascentes de águas minerais, as caldeiras naturais e os pontos de saída das fumarolas. Podem ser divididos nos grupos:

##### a) Caldeiras da Ribeira Grande

Estas caldeiras são situadas na vertente norte do Maciço Vulcânico da Serra de Água de Pau, a SE da Vila de Ribeira Grande (Figura 4.1).



Figura 4.1 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha A).

### b) Caldeiras das Furnas

Os depósitos deste grupo podem ser observados nas margens da lagoa das Furnas, no meio dos campos, a SE do Pico do Ferro, no Parque de D. Beatriz do Canto, em volta das caldeiras e do Balneário das Furnas, e nas margens da Ribeira dos Tambores (Figura 4.2). Todas estas caldeiras naturais e fumarolas estão situadas no interior da grande cratera das Furnas, no fundo da depressão que separa o seu bordo norte dos aparelhos traquíticos centrais, contemporâneos das últimas erupções.

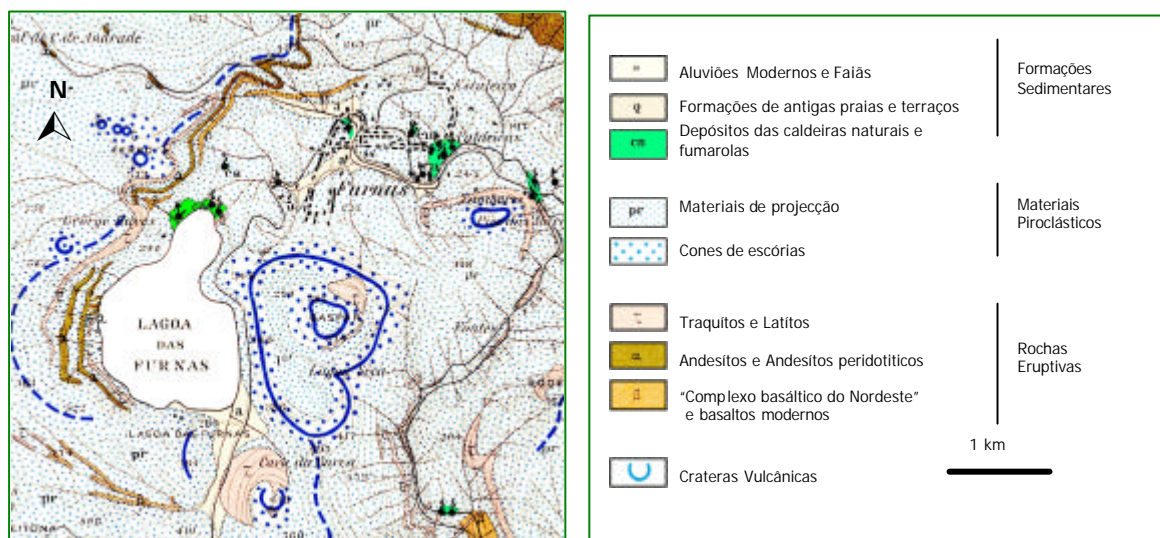


Figura 4.2 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha B).

### c) Fumarolas da Ribeira Quente

Constituem um grupo distinto, situado no exterior da grande cratera do vulcão das Furnas. Estão relacionadas com a presença de filões basálticos e traquíticos, relativamente modernos, que cortam a vertente sul do Vulcão.

### d) Outros

São também conhecidos em volta da Caldeira Velha, no Pico-que-Arde, no Pico Vermelho e no intervalo entre estes dois picos e a Ribeira Grande.

#### 4.1.1.2 – Águas Minerais

A presença de águas minerais está relacionada com a existência dos três grandes complexos vulcânicos da Serra da Água de Pau, Furnas e Povoação. Os estudos analíticos

destas águas são da autoria do Professor Eng. A. Herculano de Carvalho (1955), extraídos da notícia explicativa da folha A e B da Carta Geológica de São Miguel (Zbyszewski et al., 1959).

a) Vertentes noroeste da Serra de Água de Pau

Nas vertentes noroeste da Serra da Água de Pau, as águas sulfatadas-alumínicas, quentes (90.2 °C) da Caldeira Velha, situada a uma altitude de 315m, têm um pH de 3,13.

b) Serra da Água de Pau

Relacionados com este complexo vulcânico citaremos, na sua vertente norte, as águas ácidas hipertermais das Caldeiras da Ribeira Grande, nas quais não existe o ião bicarbonato. São águas sulfurosas que nascem a alta temperatura (69.1 °C na Caldeira Pequena e 54.8 °C na Caldeira Grande), abastecem um pequeno balneário designado por Banhos da Coroa. O pH das duas caldeiras referidas é respectivamente de 2.96 e 3.13.

Um certo número de águas carbogasosas, atermiais ou hipotermiais, são utilizadas como águas de mesa. As mais conhecidas são as águas de Lombadas (15.3 °C), situadas num vale a NE da Lagoa do Fojo, as águas da Ladeira da Velha (30.4 °C) que nascem na beira do mar, na costa norte da ilha entre o Porto de Santa Iria e o Porto Formoso, e a água dos Castelinhos (24 °C), no vale da Ribeira de Água d'Alte.

c) Vulcão das Furnas

Existem no vale das Furnas vários tipos de águas minerais entre os quais citaremos os seguintes:

Águas alcalinas-hipertermais (grupo das caldeiras naturais)

Essencialmente bicarbonatadas sódicas, sem anidrido carbónico livre, fortemente silicatadas e fluoretadas, muito mineralizadas, sulfurosas, boratadas, arsenicais. Pertencem a este grupo as águas da Caldeira Grande (99.0 °C), Caldeira do Esguicho (97.0 °C).

A alcalinidade da Água Santa é de 7.60 mval, ao passo que a alcalinidade das outras águas do mesmo grupo varia entre 10.12 e 12.65 mval.

### Águas levemente acidulas, hipertermais (grupo dos balneários)

Trata-se de águas bicarbonatadas sódicas, ligeiramente gasocarbónicas e muito silicatadas, com sulfurosidade fraca ou nula, fluoretadas, de mineralização média ou elevada. Algumas águas destes grupos são férreas. Pertencem a este grupo as águas do Caldeirão (73.4 °C), Quenturas (59.8 °C), Padre José (57.6 °C), Grutinha II (45.2 °C), Morangueira (43.5 °C), Grutinha I (43.1 °C), Torno (39.8 °C) e Água Férrea da Câmara (38.7 °C).

É de notar que, ao passo que as águas do Padre José e do Caldeirão são próximas do grupo alcalino-hipertermal e possuem uma alcalinidade de 5.32 e 4.66 mval, em todas as outras águas deste grupo a alcalinidade varia entre 10.2 e 17.2 mval (o mais alto valor em bicarbonato).

### Águas acidulas frias

Pertencem a esta categoria as águas fortemente gasocarbónicas (até 2.3 gr/L de CO<sub>2</sub> livre, nas águas do Chalet Frio) de fraca mineralização, pouco ou não sulfúricas, as quais se subdividem do seguinte modo:

#### A – Águas fluoretadas (F<sup>-</sup> entre 1.2 e 2.1 mg/L)

Pertencem a este tipo as nascentes de Água Prata Prata (20.4 °C), Miguel Henriques (16.2 °C), Água Azeda (16.2 °C), Chalet Frio (15.5 °C). Todas são bastante férreas, com teores relativamente altos em Mn, Cu e As. A nascente Dr. Bruno (19.4 °C), embora aqui incluída, é considerada de um tipo intermédio. A alcalinidade destas águas varia entre 1.98 e 3.24 mval.

#### B – Águas não fluoretadas (F<sup>-</sup> 1.0 mg/L)

Pertencem a este grupo as nascentes Dr. Frederico (17.7 °C), Água da Helena (15.8 °C) e Serra do Trigo (15.5 °C). A alcalinidade destas águas varia entre 0,90 e 2,64 mval.

### Águas acidulas hipertermais

A única que pertence a esta categoria é a água de Cabaços (30.0 °C). É semelhante à do Dr. Bruno mas difere desta pela temperatura e também por ser sulfúrea e não fluoretada.



### Águas neutras, frias

São águas que podem ser consideradas potáveis. Aqui são incluídas as águas das Pedras do Galego (21.8 °C), da Camarça (14.5 °C) e da Glória Patri (14.2 °C). São estas águas que possuem a alcalinidade mais baixa (0.68 a 1.05 mval) e também a mais baixa mineralização. Não são sulfúreas nem fluoretadas mas o seu teor em sílica é relativamente elevado.

### Águas neutras, mesotermiais

Pertencem a este grupo as duas nascentes de Sanguinhal, ambas fluoretadas. Em Sanguinhal I a temperatura é de 25 °C e a alcalinidade de 1,27 mval.

### Águas ácidas hipertermais

As caldeiras naturais da Lagoa das Furnas estabelecem uma transição para este tipo (61.5 °C). Embora o valor do pH seja de 4.42 têm que ser incluídas neste tipo. A alcalinidade destas águas é negativa (ausência do ião bicarbonato). Pelo contrário nota-se a presença de ácidos livres tais como  $\text{SO}_4\text{H}_2$  e ClH.

#### d) Vulcão da Povoação

Relacionada com o Vulcão da Povoação, presentemente apenas é conhecida uma nascente de «água azeda», a qual se situa num vale afluente da Ribeira do Buraco, a NW de Voltas.

Os caudais de várias nascentes são variáveis (Quadro 3.1); segundo o Prof. Herculano de Carvalho (Zbyszewski et al., 1959) seriam em litros/minuto:

Quadro 4.1 - Caudais de nascentes da ilha de São Miguel.

Nascentes	Caudal (l/min)
Caldeira Grande	61,1
Grutinha	60,0
Quenturas	36,0
Caldeirão	32,0
Água Azeda	30,7
Cabaços	27,0
Serra do Trigo	7,5
Água de Prata	6,0
Água Santa	0,9
Chalet Frio	16,7
Torno	15,5
Padre José	12,5
Caldeira do Asmodeu	11,9
Caldeira do Esquicho	7,5
Dr. Bruno	7,5
Miguel Henriques	2,6
Morangueiro	2,6

Ainda segundo o Prof. Herculano de Carvalho, existiria em S. Miguel 3 fases de evolução das caldeiras, por ordem cronológica:

- 1 – As caldeiras do Vale das Furnas com pH = 7.39
- 2 – As caldeiras da Lagoa das Furnas com pH = 4.42
- 3 – As caldeiras da Ribeira Grande e a Caldeira Velha com pH = 3.13

Além das nascentes minerais relacionadas com o Vulcão das Furnas e já referidas, existem outras ainda não analisadas, como a Água Azeda do Fogo e Chapada, ambas na Ribeira Quente.

#### 4.1.2 – Geologia dos materiais colhidos na Ilha Terceira

##### 4.1.2.1 – Depósitos fumarolianos das Furnas do Enxofre

Os depósitos fumarolianos das Furnas do Enxofre estão localizados no centro da ilha, na vertente SW do Maciço Vulcânico do Pico Alto e a NE do Pico da Bagacina (Figura 4.3). São relacionados com a presença de um campo fumaroliano, com saídas de gases de temperatura muito elevada. As rochas, bastante alteradas no local referido, estão localmente cobertas de uma lama siliciosa e de eflorescências de enxofre.





Em 1760, deixou de se verificar actividade nas fumarolas referidas, marcando assim o prelúdio da erupção vulcânica que se deu alguns meses mais tarde em 1761 (Zbyszewski et al., 1971).

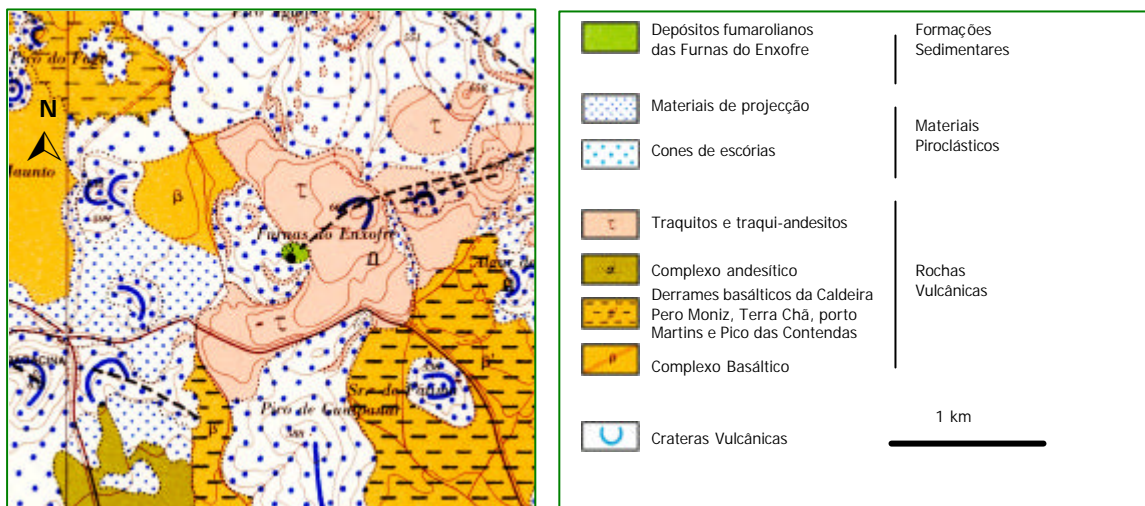


Figura 4.3 – Excerto da Carta Geológica da ilha Terceira.

## 4.2 – Amostragem

### 4.2.1 – Lamas

Na ilha de São Miguel foram colhidas 7 amostras de lama (8A, 8B, 10C, 12D, 16E, 17F e 19G) recolhidas de caldeiras (Figuras 4.4, 4.5 e 4.6).

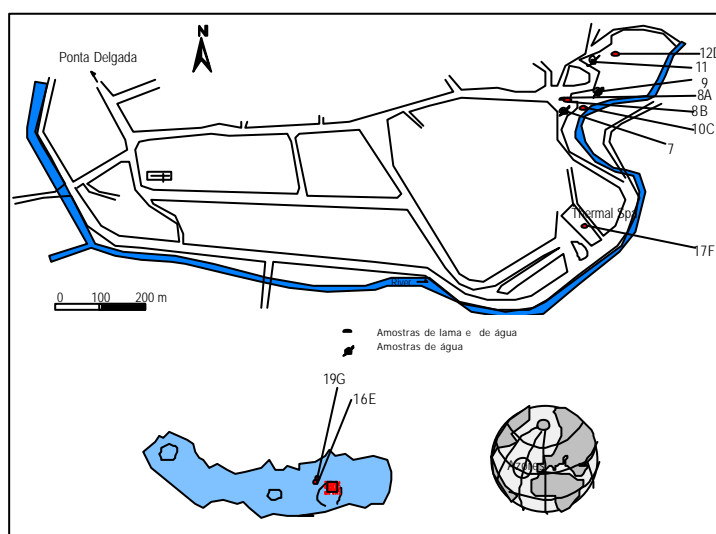


Figura 4.4 – Localização da área de estudo e pontos de amostragem na ilha de São Miguel.

As amostras de lama foram colhidas com ajuda de uma pá e colocadas em recipientes plásticos posteriormente selados e devidamente referenciados. A quantidade de lama amostrada foi de cerca 2 Kg.



Figura 4.5 – Caldeira da Rib. dos Tambores.

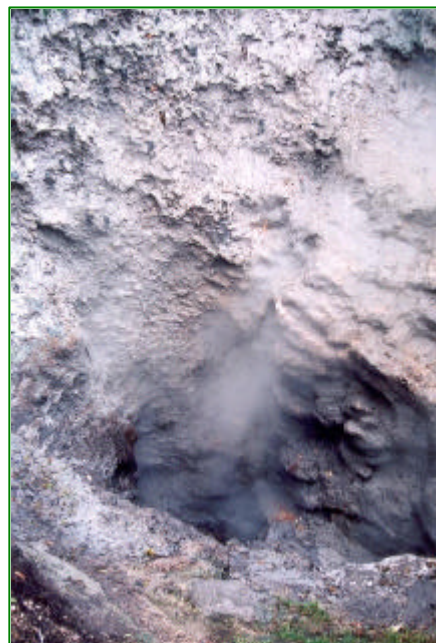


Figura 4.6 – Caldeira Pero Botelho.

Posteriormente, na ilha Terceira foram colhidas as amostras de lama I, J, L e M nas Furnas do Enxofre (Figura 4.7).

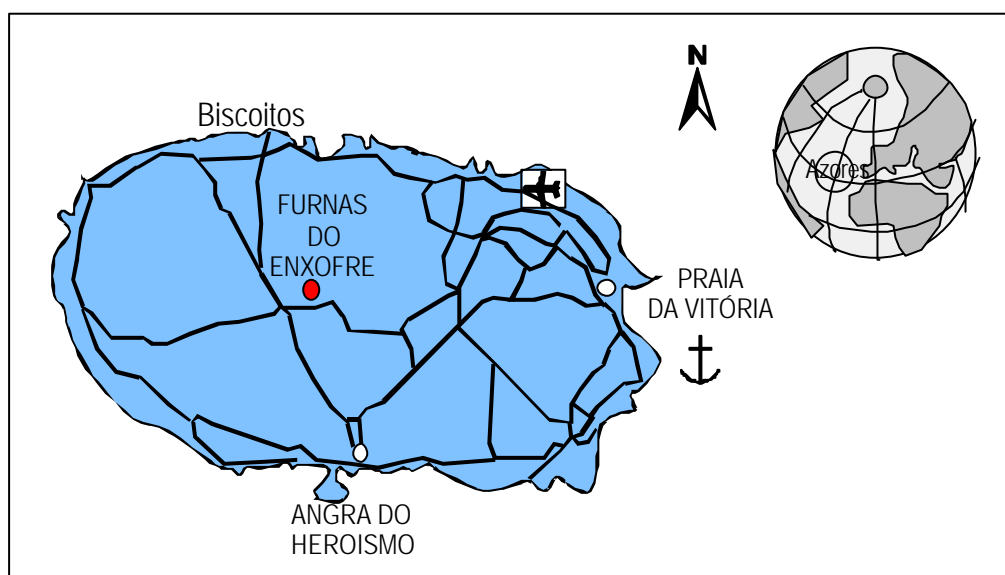


Figura 4.7 – Localização da área de estudo e pontos de amostragem na ilha Terceira.

### 4.2.2 – Águas

Na ilha de São Miguel foram colhidas 12 amostras (amostras 1 a 7, 9, 11, 13, 14 e 15) que correspondem a água de nascentes (Figuras 4.8 e 4.9), 5 amostras que correspondem a água das caldeiras onde foi amostrada lama também (amostras 8, 10, 12, 16 e 19) e 2 amostras colhidas no Centro Termal do Balneário das Furnas (amostras 17 e 18).

Durante a amostragem, colheu-se um litro de água em frascos de polietileno lavados previamente com detergente alcalino, seguidamente enxaguados com uma solução de  $\text{HNO}_3$  (4 N) e finalmente enxaguados com água desmineralizada. Durante a amostragem todos os frascos eram lavados previamente com a água a amostrar de forma a evitar possíveis contaminações.



**Figura 4.8 – Fonte Água Azeda.**



**Figura 4.9 – Fonte Água Santa.**

No quadro 4.2 que se segue apresenta-se a descrição e localização de todas as amostras.

Quadro 4.2 – Localização das amostras.

Referência da amostra	Denominação	Local
1	Água Azeda do Rebentão	São Miguel
2	Água de Prata	São Miguel
3	Água do Caldeirão	São Miguel
4	Água Santa	São Miguel
5	Água Miguel Henriques	São Miguel
6	Água Dr. Dinis	São Miguel
7	Água da Caldeira Grande	São Miguel
8A	Caldeira Barrenta I	São Miguel
8B	Caldeira Barrenta II	São Miguel
9	Água da Caldeira do Asmodeu	São Miguel
10C	Caldeira junto à Ribeira dos Tambores	São Miguel
11	Caldeira do Esguicho	São Miguel
12D	Caldeira junto à fonte Água Santa	São Miguel
13	Água Grutinha I	São Miguel
14	Água Grutinha II	São Miguel
15	Água das Quenturas	São Miguel
16E	Caldeira da Lagoa	São Miguel
17F	Balneário das Furnas *	São Miguel
18	Balneário das Furnas *	São Miguel
19G	Caldeira da Ribeira Grande	São Miguel
I	Furnas do Enxofre	Terceira
J	Furnas do Enxofre	Terceira
L	Furnas do Enxofre	Terceira
M	Furnas do Enxofre (lado esq. da estrada)	Terceira

\* Estas amostras foram gentilmente cedidas pelo Centro Termal do Balneário das Furnas. A lama corresponde à Caldeira de Pero Botelho e as águas 17 e 18 foram colhidas no Balneário e correspondem respectivamente às águas sulfurosas e férricas.



## 4.3 – Técnicas e Métodos Analíticos

### 4.3.1 – Análise Textural

#### 4.3.1.1 – Separação granulométrica por peneiramento

Com vista ao fraccionamento das amostras de lama, utilizou-se um peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) com malha de 0,063 mm, tendo a crivagem sido feita por via húmida da forma que se descreve seguidamente:

- a) Colocar a amostra (previamente pesada) em copos de vidro ou polietileno e juntar água destilada;
- b) Crivar a amostra com auxílio de um funil e do peneiro de 0,063 mm de forma a separar as fracções fina (< 0,063 mm) da grosseira (> 0,063 mm);
- c) Referenciar devidamente os copos;
- d) Colocar os copos, com a respectiva amostra, numa estufa a 60°C;
- e) Deixar secar e posteriormente pesar as duas fracções obtidas.

Seguidamente efectuou-se o cálculo do Rendimento, como se descreve a seguir:

#### Rendimento

Para a obtenção das percentagens de fracção > 0,063 mm e < 0,063 mm, após peneiramento, procede-se ao cálculo do rendimento. Consiste em calcular as percentagens (em peso) das determinadas fracções granulométricas, a partir da toma (em peso) de uma amostra:

$$Rend = \frac{Pf}{Pi} \times 100$$

Rend – Rendimento em percentagem;

Pf – Peso da fracção granulométrica, seca (g);

Pi – Peso da toma inicial, seca (g).

#### 4.3.1.2 – Separação Granulométrica por Sedimentação

Para a obtenção da fracção argilosa (< 0,002 mm) utilizou-se a separação por sedimentação em meio húmido de acordo com a Lei de Stokes, segundo a qual uma esfera caindo livremente sob a influência da gravidade através de um meio viscoso atinge uma velocidade constante:

$$V(cm/s) = \frac{g \times D \times (ds - dm)}{18h}$$

em que,

- g – constante da gravidade (em unidades cgs);
- D – diâmetro da esfera (em cm);
- ds – peso específico da substância que constitui a esfera (em g/cm<sup>3</sup>);
- dm – peso específico do meio dispersante (em g/cm<sup>3</sup>);
- η – viscosidade do meio dispersante (em poises).

Usando água destilada como meio dispersante, com viscosidade constante para temperatura fixa (a 20°C, η=1cp), conhecendo a diferença entre o peso específico da argila e o peso específico da água e conhecendo o valor da constante g, a velocidade V, é directamente proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas argilosas. Com esta relação é possível determinar a profundidade atingida, quando decorridos certos intervalos de tempo, por partículas com determinado diâmetro esférico que caem numa suspensão sob efeito da gravidade (Gomes, 1988).

À dispersão da argila em água destilada e se possível desionizada, deve adicionar-se desfloculante, (normalmente hexametáfosfato de sódio ou ainda metassilicato de sódio), na quantidade adequada para que ela resulte perfeitamente desfloculada. A concentração de sólidos da suspensão não deve ser superior a 1-2% em peso/volume. A queda das partículas argilosas não obedece perfeitamente à Lei de Stokes porque as partículas não são esféricas, estas possuem cargas eléctricas e a queda não é perfeitamente livre.

O quadro seguinte (Quadro 4.3) contém os tempos de sedimentação para partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) igual ou inferior a 0,002 mm para uma queda de 20





cm, em função das temperaturas mais vulgares nos laboratórios, considerando para a densidade da amostra  $d_s = 2.65 \text{ g/cm}^3$  (peso específico médio das partículas de argila).

**Quadro 4.3 – Tempos de sedimentação para partículas com d.e.e. < 0,002 mm.**

Temperatura (°C)	Tempo (h:m:s)
17	16:48:16
18	16:22:25
19	15:58:08
20	15:35:01
21	15:12:00
22	14:50:33
23	14:29:01
24	14:08:49
25	13:49:24

#### Procedimento experimental:

- 1) Pesar 10 g de amostra < 0,063 mm (previamente desagregada num almofariz de porcelana);
- 2) Colocar a referida toma numa proveta de 1000 ml, onde foi assinalada a altura de queda de 20 cm (com uma marca aos 1000 ml e outra 20 cm abaixo);
- 3) Adicionar água destilada até perfazer o volume de 970 ml;
- 4) Agitar e verificar se a suspensão estabiliza naturalmente;
- 5) Se não, adicionar 3 ou 4 gotas de hexametáfosfato de sódio ( $\text{Na}(\text{PO}_4)_6$ ) a 1%;
- 6) Dispersar a suspensão com um aparelho de ultra-sons cerca de 2 minutos;
- 7) Medir o pH com papel indicador;
- 8) Se a suspensão não estabilizar, devemos adicionar 1 ml de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N (caso a suspensão apresente carácter básico) ou 1 ml de amónia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a 25% (caso a suspensão apresente carácter ácido) por 1000 ml de solução, para atingir o pH de 7, afim de melhorar a estabilização electroquímica da suspensão;
- 9) Repetir o ponto 6) e se a suspensão não se apresentar estável repetir os pontos 6) e 7) até à estabilização;
- 10) Adicionar água até perfazer o volume de 1000 ml (assim a concentração de sólidos da suspensão é de 1% em peso/volume);

- 11) Agitar a suspensão;
- 12) Esperar o número de horas necessário para que qualquer partícula com dimensão  $2\ \mu\text{m}$  (existente no topo da coluna de suspensão no início da sedimentação) possa cair 20 cm (de acordo com o Quadro 3.2);
- 13) Retirar o volume correspondente aos 20 cm de queda para um copo devidamente referenciado;
- 14) Repetir os pontos 11), 12) e 13) até que o volume de suspensão correspondente aos 20 cm de queda se apresente límpido, ou seja, sem partículas  $< 0,002\ \text{mm}$  em suspensão;
- 15) Colocar os copos numa estufa a  $60\ ^\circ\text{C}$ , até completa evaporação da água;
- 16) Após secagem, a amostra é pesada e são calculadas as percentagens.

#### **4.3.1.3 - Análise granulométrica da fracção fina por Granulómetro de Raios X**

Posteriormente, foi efectuada a análise granulométrica da fracção inferior a  $0,063\text{mm}$ . Esta análise foi efectuada com um analisador de tamanho de partículas com fonte de raios X, modelo Sedigraph 5100 que utiliza como princípio de funcionamento o método da sedimentação. Este aparelho utiliza um feixe raios X de baixa energia e um detector para determinar a distribuição dos tamanhos e a velocidade de queda das partículas (segundo a Lei de Stokes), numa célula que contém o líquido de sedimentação (hexametáfosfato de sódio a 1%). O tamanho das partículas é registado como um diâmetro esférico equivalente (d.e.e.).

#### **4.3.1.4 – Superfície Específica**

A superfície específica é definida como a área da superfície externa mais a área da superfície interna (caso esta exista), das partículas constituintes, por unidade de massa, expressa em  $\text{g}/\text{m}^2$ . É influenciada por vários factores como:

- densidade;
- distribuição dimensional do grão;
- regularidade da(s) superfície(s).

Esta propriedade pode ser avaliada através de métodos directos e indirectos. Nos métodos directos a dimensão das partículas, a distribuição dimensional e a forma das partículas determinada pela microscopia electrónica são usadas juntamente com a





respectiva densidade para a sua determinação. Nos métodos indirectos adoptam-se processos que envolvem a medição de algumas propriedades que são quantitativamente dependentes de Superfície Específica das partículas (Velho, 1993). Segundo este autor, o problema dos métodos directos, é que para os minerais argilosos, os mesmos apresentam partículas com diferentes factores de forma (diâmetro/espessura) e o diâmetro médio não define com precisão uma determinada amostra, de tal forma que, à medida que o diâmetro da partícula aumenta, aumenta também a sua espessura.

O método escolhido para a determinação da Superfície Específica, foi o método indirecto BET (Brunauer – Emmett – Teller, 1938).

É um método comum e consiste em passar uma corrente contínua de Nitrogénio ( $N_2$ ) e Hélio (He) através de uma atmosfera seca que foi arrefecida à temperatura próxima do ponto de ebulição do  $N_2$ . Uma camada monomolecular de  $N_2$  é adsorvida sobre as partículas da amostra, podendo ser quantificada, conhecida que é a superfície da molécula de  $N_2$ . A temperatura da amostra é depois aumentada para a temperatura ambiente e o  $N_2$  adsorvido é libertado sendo o seu volume medido pela segunda vez.

A Superfície Específica é calculada usando os dois volumes medidos bem como a equação BET (Velho, 1993).

O método utilizado foi o “multipoint BET” (com 3 pontos) e o equipamento utilizado o aparelho Gemini II 2370.

### **4.3.2 – Análise Mineralógica**

#### **4.3.2.1 – Difracção de Raios X**

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W. K. Roentgen. São radiações electromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano. Gozam de propriedades importantes: penetram em matéria opaca à luz visível; activam emulsões fotográficas e alvos fluorescentes; não são afectados por campos eléctricos ou magnéticos; são reflectidos, difractados, refractados e polarizados; têm acção sobre células vivas; são absorvidos diferentemente pela matéria, etc.

Os comprimentos de onda dos raios X são cerca de 1000 vezes menores que os comprimentos de onda da luz visível e daí resultam grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiações.

Numa substância os átomos dispõem-se regularmente numa rede tridimensional. Dado que as distâncias reticulares são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal actua como uma rede de difracção de raios X.

Em determinadas condições, os electrões de cada átomo difundem a radiação de modo coerente o que dá origem a que, em certas direcções, as ondas difundidas estejam em fase simultaneamente. Um feixe monocromático de raios X incidindo sobre os planos reticulares dos cristais sofre difracção sempre que se verifique a equação de Bragg:

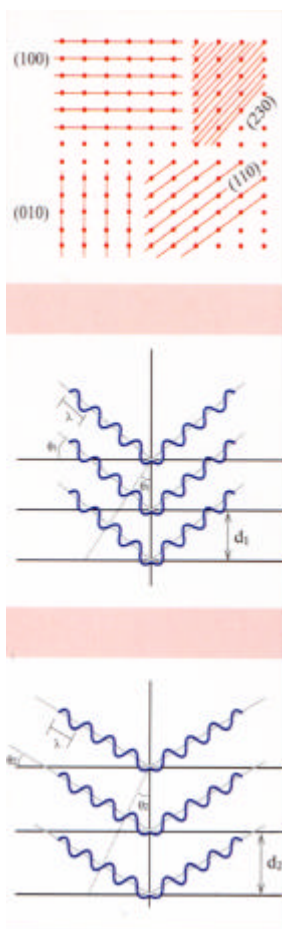
$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

$d_{hkl}$  - afastamento entre dois planos do cristal;

$\theta$  - ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atómicos (hkl) reflectores do cristal;

$\lambda$  - comprimento de onda dos raios X;

$n$  - ordem dos raios X difractados.



### Como Funciona a difracção de Raios X

Uma rede cristalina é uma distribuição regular tridimensional (cúbica rômica, etc.) de átomos no espaço. Estes estão dispostos numa série de planos paralelos entre si, separados por uma distância  $d$ , a qual varia conforme a espécie de mineral. Para cada mineral, existem planos com diferentes orientações, cada uma, com uma distância  $d$  particular.

#### Difracção

Lei de Bragg

$$2 \sin(\theta) = n \lambda$$

Quando um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , incide nos planos da rede cristalina com um ângulo  $\theta$ , ocorre difracção, se a distância percorrida pelos sucessivos raios reflectidos nos sucessivos planos, diferirem em  $n$  comprimentos de onda inteiros.

Variando o ângulo de incidência  $\theta$ , as condições da Lei de Bragg são satisfeitas pelas diferentes distâncias  $d$  das espécies cristalinas. Plotando, as posições angulares dos picos e as intensidades resultado da difracção, produz um padrão que é característico da amostra. Quando uma mistura com diferentes fases é analisada, o difractograma é formado pela adição dos padrões individuais.

Figura 4.10 – Princípios básicos da difracção de raios X.

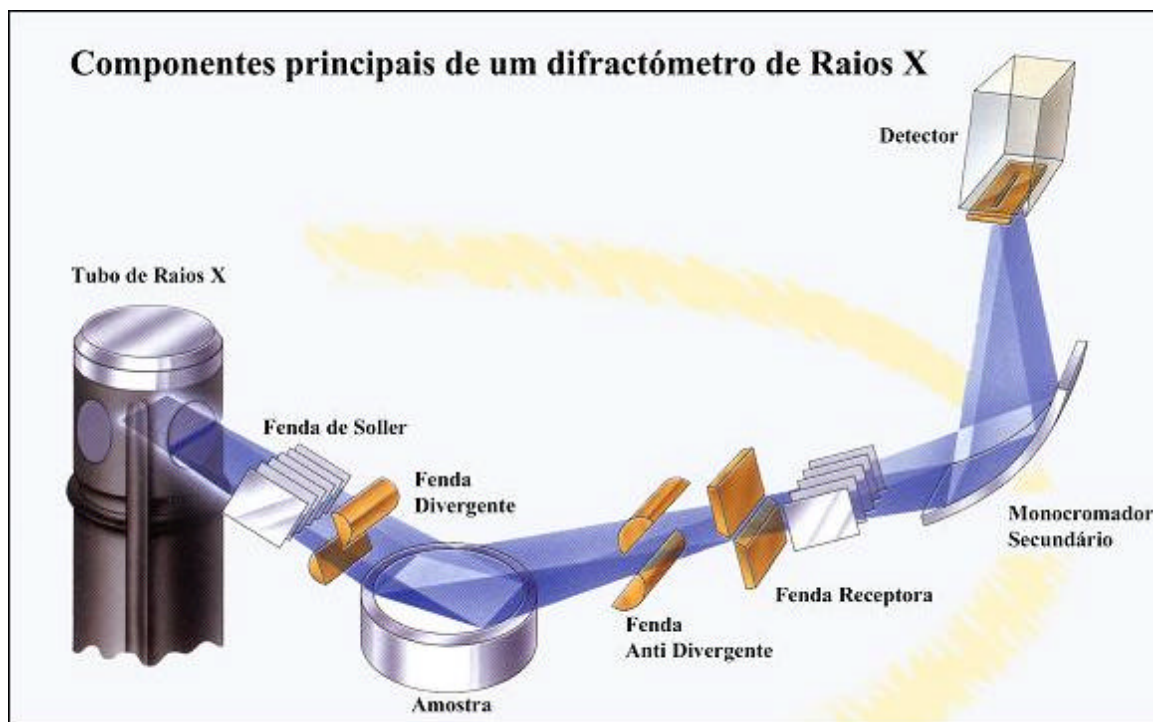


Figura 4.11 – Esquema de um difractómetro de fonte linear.

Em resultado da difracção originam-se diagramas que diferem de mineral para mineral, dependendo das suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos diagramas, no entanto são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento.

Neste método utiliza-se um detector muito sensível aos raios X para receber a radiação difractada. O detector é montado sobre o braço móvel de um goniómetro ligado ao porta amostras por um sistema de engrenagens que comunica ao detector uma velocidade angular dupla da do porta amostras. Desta maneira efectua-se automaticamente a focalização da radiação difractada. Um conjunto de fendas próprias permite limitar a divergência vertical e angular da radiação incidente e da difractada (Figuras 4.10 e 4.11). Os registos difractométricos ou difractogramas traduzem directamente a intensidade das riscas de difracção, os picos, em função do ângulo de difracção  $2\theta$ . Nos programas de medida, feitos pelo utilizador, são definidos os parâmetros instrumentais e condições de medida, tais como, ângulo  $2\theta$  inicial e final do varrimento, comprimento de onda da radiação, selecção da altura de impulsos, tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), velocidade de varrimento, constante de tempo, escala de registo e velocidade do papel de registo.

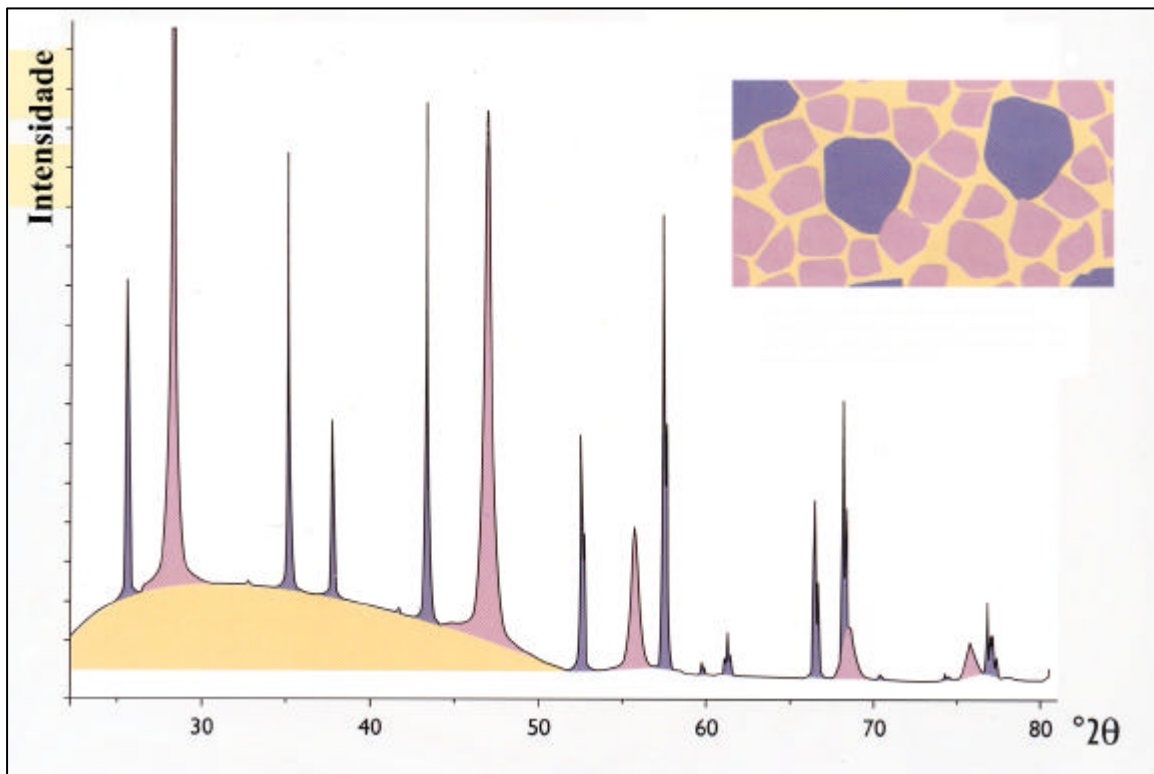


Figura 4.12 – Esquema de um difractograma que se pode obter se a amostra fosse constituída pelos espécimes na figura em caixa; mostra as fases presentes (pela posição dos picos); a concentração das fases (pela altura dos picos); conteúdo amorfo (background) e a dimensão dos cristais (pela largura dos picos).

A quantidade da toma das amostras analisadas foi constante e efectuaram-se registos difractométricos entre  $2^\circ$  e  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) dos quais se retiraram informações qualitativas. Os registos obtidos permitiram identificar os minerais argilosos, os minerais não argilosos e proporcionar informações sobre os teores maiores e menores desses minerais.

Esquema de um difractograma que se poderia obter se a amostra fosse constituída pelos espécimes constantes na figura em caixa; mostrando as fases presentes (posição do pico); concentração das fases (altura dos picos); conteúdo amorfo (background) e dimensão dos cristais/stress (largura dos picos).

O método analítico utilizado nos estudos realizados foi o método das poeiras cristalinas, sendo gráfico o modo de registo (técnica de difractometria de pós).

Os difractogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) que contém dados estruturais retirados de

difractogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores de  $d_{hkl}$  correspondentes às diversas difracções ou reflexões, dispostos por ordem decrescente de valor, bem como as intensidades correspondentes às difracções, para além de outros dados informativos (Gomes, 1990). Também foram utilizadas as tabelas do livro editado por Brindley e Brown (1980) para identificação complementar dos difractogramas.

#### **4.3.2.1.1– Análise de Agregados Não Orientados (ANO)**

Para a análise da fracção < 0,063 mm foram preparados para todas as amostras agregados não orientados como a seguir se descreve:

É retirada uma pequena porção de amostra (cerca de 1 g) previamente desagregada suavemente num almofariz de ágata (de forma a não alterar a granulometria). A amostra é colocada no porta-amostras “standard” de alumínio, de base móvel, do difractómetro de raios X comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais.

Para a obtenção dos difractogramas da fracção < 0,063 mm utilizou-se um difractómetro Philips X' Pert constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050, um microprocessador PW 3040/60 com registo em impressora.

#### **4.3.2.1.2– Análise de Agregados Orientados (AO)**

Para análise da fracção < 0,002 mm foram preparados agregados orientados das amostras como a seguir se descreve:

A partir da primeira toma de volume descrita no ponto 13) no capítulo 4.3.1.1 e tendo já os vidros para as lâminas colocados em local adequado para não sofrerem perturbação e devidamente identificados, pipetar 1 ml de solução (< 0,002 mm) e colocar cuidadosamente sobre as lâminas. Ficando estas a secar à temperatura ambiente, cerca de 24 horas (Gomes 1988).

Nos materiais, a sua identificação por difractometria de raios X é auxiliada por meio de certos tratamentos, como a adição de líquidos orgânicos (por exemplo etilenoglicol) e

aquecimento a temperaturas determinadas (no caso a 300 °C e 500 °C). O diferente comportamento dos vários minerais a estes tratamentos vai reflectir-se nos difractogramas.

Para a obtenção dos difractogramas da fracção < 0,002 mm utilizou-se um difractómetro Philips constituído por um gerador PW 1130/90, um goniómetro PW 1050/70, um microprocessador PW 1710 e um registador PM 8203A.

Foi utilizada a radiação  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), filtrada (filtro de Ni), com monocromatização não completa. As condições operacionais foram as seguintes: 20 mA, 30 kV, sensibilidade de  $2 \times 10^3$ , velocidade de rotação do goniómetro de  $1^\circ (2\theta)/\text{min}$  e velocidade de deslocamento do papel de registo de 1 cm/min.

### **4.3.3 – Análise Química**

#### **4.3.3.1 – Lamas**

##### **4.3.3.1.1– Determinação do pH**

A determinação do pH foi efectuada com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com as soluções-padrão de valores de pH 4,0 e 7,2.

A determinação do pH em laboratório, nas amostras de lama, foi efectuada na proporção 1:2.5, como a seguir se descreve:

- a) Pesar 10 g de amostra e adicionar 25 ml de água destilada;
- b) Deixar em contacto durante uma hora, agitando várias vezes com vareta de vidro;
- c) Agitar a suspensão solo-amostra antes de mergulhar o eléctrodo do aparelho de leitura;
- d) Registar o valor depois de estabilizar.

##### **4.3.3.1.2 – Perda ao Rubro**

A Perda ao Rubro (PR) ou Perda por Ignição é correspondente à perda de água por desidratação ou desidroxilação, à combustão de matéria orgânica ou à evolução de outros



voláteis (Gomes, 1988). É obtido comparando o peso da amostra calcinada com o da amostra previamente seca (Gomes, 1988).

Para a determinação deste parâmetro, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

#### **Procedimento experimental:**

- a) Pesar 1 g ( $P_2$ ) de amostra, previamente seca a  $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para um cadinho de porcelana, previamente pesado ( $P_1$ );
- b) Colocar o cadinho numa mufla, deixar a temperatura atingir os  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e deixar a amostra calcinar por 3 h;
- c) Depois de desligada, deve-se deixar a mufla arrefecer até cerca de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , retirar o cadinho para um excicador e deixar a amostra a arrefecer até à temperatura ambiente;
- d) Pesar novamente o cadinho + amostra ( $P_3$ ).

A PR é determinada pela seguinte expressão, em percentagem:

$$PR = \frac{(P_2 - P_1) - (P_3 - P_1)}{(P_2 - P_1)} \times 100$$

Onde,

$P_1$  - Peso do cadinho (g)

$P_2$  - Peso do cadinho + amostra seca (g)

$P_3$  - Peso do cadinho + amostra calcinada (g)

#### **4.3.3.1.3 – Fotometria de Chama**

Este ensaio foi apenas utilizado para a determinação dos metais alcalinos sódio (Na) e potássio (K) utilizando para o efeito um espectrofotómetro modelo Corning 400. As amostras (depois de devidamente diluídas, após ataque tri-químico) são atomizadas, utilizando ar comprimido, numa chama (mistura de ar + gás natural) e os elementos

químicos presentes na amostra emitem uma radiação característica. A chama ao transmitir energia aos átomos faz com que os seus electrões sejam transferidos para níveis energéticos superiores. Destes estados de energia meta-estáveis, os electrões regressam aos respectivos estados fundamentais, situação esta a que corresponderão emissões de energia com comprimentos de onda característicos. Só até 1 % dos átomos aspirados para a chama são excitados, e as radiações características são condensadas por meio de uma lente convexa e passam por um diafragma tipo íris para um filtro óptico ou prisma monocromatizador que só permitirá a transmissão ou selecção da radiação característica do elemento que pretendemos quantificar. A radiação transmitida incidirá então sobre uma célula fotoelétrica que produz uma corrente eléctrica fraca cuja intensidade é proporcional à intensidade da radiação. A corrente é ampliada e medida com um galvanómetro sensível. A leitura no galvanómetro é proporcional à concentração do elemento químico presente (Gomes, 1988).

### Procedimento experimental:

- a) Pesar 0,15 g de amostra para um teflon, previamente tarado;
- b) 1º ataque químico: juntar 5 ml de ácido fluorídrico (HF) a 40 % + 10 ml de mistura ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 +  $\text{HNO}_3$  concentrado +  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada);
- c) Colocar o teflon numa placa a 150 °C, até a mistura secar (cerca de 24 h);
- d) 2º ataque químico: juntar 10 ml da mistura ácida;
- e) Colocar novamente o teflon na placa de aquecimento até a mistura secar;
- f) 3º ataque químico: juntar 15 ml de ácido nítrico 1:19;
- g) Repetir o ponto e) tendo o cuidado de tapar o teflon;
- h) Filtrar o resíduo resultante do ataque químico, com papel Whatman nº 42, para um balão volumétrico de 250 ml e completar o volume com água desmineralizada;
- i) Calibrar o Fotómetro de Chama com amostras padrão de sódio;
- j) Efectuar as leituras para determinação do sódio <sup>(1)</sup>;
- k) Calibrar o Fotómetro de Chama com amostras padrão de potássio;
- l) Efectuar as leituras para determinação do potássio <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Quando a concentração de uma amostra ultrapassa a escala de leitura do aparelho, retira-se uma alíquota de 25 ml para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se o valor com água desmineralizada. Repete-se a leitura e multiplica-se o resultado por 4, pois a diluição efectuada foi de 100 / 25.





As concentrações de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  são calculadas com base numa curva de calibração elaborada a partir das soluções padrão de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ , respectivamente. Cada curva é traçada a partir de pontos que correspondem às diluições da solução padrão. Assim utilizam-se as diluições de 1, 3, 5, 7 e 10 ppm e após a leitura destes padrões obtêm-se os valores de absorvância correspondentes a estas concentrações. De seguida, elaboram-se as rectas de calibração, para cada elemento a analisar. Finalmente, após as leituras correspondentes às amostras a analisar, registam-se os valores das absorvâncias, e com base nas rectas de calibração, determinam-se os valores das concentrações de Na e K.

#### 4.3.3.1.4 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Este método foi utilizado para a análise quantitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, que possuam número atómico  $Z > 9$  em concentrações compreendidas entre os 100% e poucos ppm (Gomes, 1988).

O princípio teórico da FRX é o efeito da absorção fotoelétrica: todos os elementos químicos presentes num espécime, são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detectores dos tipos proporcional e cintilações (Gomes 1988). Por fim, é necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990).

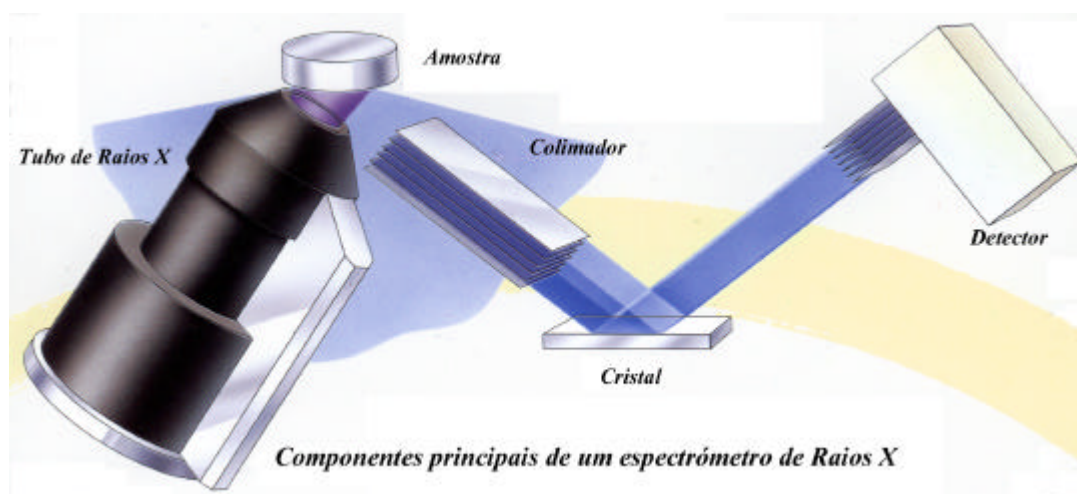
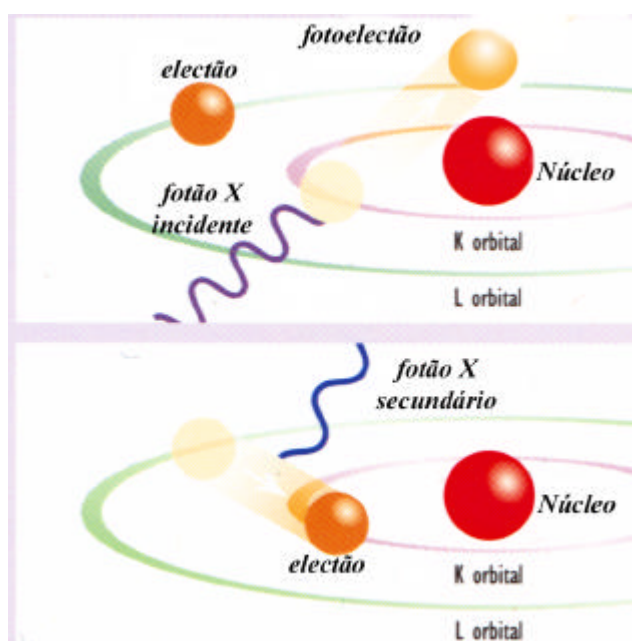


Figura 4.13 – Esquema de um espectrómetro de raios X.

A equação de Bragg, está também na base da interpretação dos espectrogramas de fluorescência de raios X:

Na FRX o espécime a analisar tem um movimento de rotação sobre si mesmo com o qual é satisfeita a condição geométrica de difusão ou difracção (Andrade, 1990).

Segundo este autor, a FRX permite a obtenção de informação sobre a composição química qualitativa e quantitativa dum material. A análise de um espécime por FRX necessita de uma grande homogeneização no que respeita à distribuição das espécies químicas. Assim o espécime deve ser finamente moído (granularidade em média inferior a 50 µm) e prensado o pó obtido - pastilha prensada, ou fundido o pó obtido com o auxílio de fundente adequado - disco fundido.



#### Princípio da Fluorescência de Raios X

Quando os átomos da amostra são irradiados por fotões X de alta energia, electrões são ejectados na forma de fotoelectrões. Isto cria alguns buracos nas orbitais; convertendo os átomos em iões, os quais, são instáveis.

Para devolver o átomo a sua estabilidade inicial, os "buracos" são preenchidos por electrões das orbitais exteriores. Tal transição é acompanhada por uma emissão de um fotão X secundário com energia igual à diferença energética entre os níveis inicial e final. Esta transição é característica de cada elemento. Este fenómeno é conhecido como fluorescência.

Figura 4.14 – Princípio da Fluorescência de raios X.

Neste tipo de análise faz-se a comparação entre a informação retirada do espécime-problema e a informação retirada de espécimes de referência, tendo em conta que:

$$\frac{I_{sp}}{I_{sr}} = K \times \frac{C_{sp}}{C_{sr}}$$



onde:

$I_{sp}$  - intensidade da risca do espectro do espécime-problema, característica de determinada espécie química;

$I_{sr}$  - intensidade da risca do espectro do espécime-referência, característica da mesma espécie química;

K - constante;

$C_{sp}$  - concentração da espécie química no espécime-problema;

$C_{sr}$  - concentração da mesma espécie química no espécime-referência.

O equipamento por nós utilizado não permite quantificar elementos com número atómico muito baixo. Por exemplo, para a determinação do Na ( $Z = 11$ ) e do K ( $Z = 19$ ) utilizou-se a Fotometria de Chama (FC).

A FRX foi utilizada na fracção  $< 0,063$  mm. A partir desta técnica foram determinados os teores de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  total ( $Fe_2O_3 + FeO$ ), CaO, MgO, MnO,  $TiO_2$  e  $SO_3$ , em discos fundidos das amostras e dos padrões.

O disco fundido permite determinar a concentração dos elementos maiores (de maiores  $\lambda$ ) ao passo que a pastilha prensada permite determinar a concentração dos elementos menores (de menores  $\lambda$ ). É no disco fundido que os efeitos de matriz têm maior relevância.

Na execução dos discos fundidos foi utilizado um equipamento Philips Automatic Bead Machine "Perl'X3", que possui uma fornalha controlada por um microprocessador. As amostras são fundidas com um fundente, num cadinho de platina e depois vertidas para um molde. O aquecimento é fornecido por um gerador de baixa frequência. Durante o ciclo de produção do disco o cadinho e o molde são encerrados pela cobertura da fornalha de forma a proteger o operador de acidentes térmicos e/ou eléctricos.

O processo produtivo dos discos fundidos no "Perl'X3" é controlado por um microprocessador que executa o programa previamente introduzido pelo operador. O operador pode introduzir até 39 programas diferentes na memória do microprocessador. A programação dos ciclos de produção e a operação do "Perl'X3" pode ser efectuada através de uma caixa de controlo, fornecida com o equipamento, ou através de um terminal de computador externo conectado com o equipamento.

Um programa pode abranger até 4 processos diferentes; cada um dos quais consiste num determinado número de ciclos de instruções. Cada um desses ciclos é apresentado por

turnos e pode ser activado ou desactivado pelo operador utilizando YES ou NO na caixa de controlo.

O ciclo produtivo engloba vários processos e cada um destes tem um conjunto de instruções:

Ciclos de instruções	Processos
Primeira oxidação	Oxidação
Segunda oxidação	
Terceira oxidação	
Primeira fusão	Fusão
Segunda fusão	
Terceira fusão	
Pausa antes da moldagem	Moldagem
Moldagem	
Pausa para solidificação	
Arrefecimento natural	Arrefecimento
Arrefecimento com ar comprimido	

A operação de cada instrução pode ser controlada por diversos parâmetros: tempo, temperatura, velocidade e ângulo de agitação.

Estes parâmetros são introduzidos pelo operador através de uma caixa de controlo. Activando todos os ciclos de instruções os parâmetros são apresentados por turnos podendo ser aceites ou modificados.

A FRX não é um método analítico absoluto sendo a concentração de um elemento determinada, comparando a intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento, existente em quantidade conhecida numa amostra padrão. As curvas de calibração no método do padrão interno, são obtidas elaborando um gráfico onde, em abcissas é colocada a relação intensidade do elemento na amostra problema/intensidade do elemento na amostra padrão e, em ordenadas, a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão (Gomes, 1988).



Procedimento experimental para a execução de um disco fundido:

- a) Secar a amostra em estufa a  $110 \pm 1^\circ\text{C}$ ;
- b) Retirar a amostra da estufa passado 12 horas e deixar arrefecer num excicador;
- c) Pesar 1,0000 g de amostra para um cadinho de platina, previamente tarado;
- d) Adicionar 9,000 g de fundente (Spectromelt A12<sup>®</sup> – tetraborato de lítio + metaborato de lítio – 63:34);
- e) Adicionar 0,0250 g a 0,0300 g de iodeto de sódio (para evitar a fracturação do disco durante o arrefecimento);
- f) Adicionar 0,2500 g de brometo de lítio (para que a pastilha se solte facilmente do molde);
- g) Misturar muito bem a amostra com os outros componentes e levar o cadinho para o Pearl'X3;
- h) O disco será executado segundo o programa introduzido pelo operador na caixa de controlo do aparelho (o programa utilizado foi o 3);
- i) Após o arrefecimento do disco fundido, colocar uma etiqueta com a referência da amostra.

Procedimento experimental para a execução de uma pastilha prensada:

- a) Secar a amostra em estufa a  $110 \pm 1^\circ\text{C}$ ;
- b) Retirar a amostra da estufa passado 12 horas e deixar arrefecer num excicador;
- c) Pesar 10,0 g de amostra para um recipiente de plástico e adicionar 5 a 8 gotas de álcool polivinílico Moviol a 2% (aglutinante);
- d) Homogeneizar muito bem com o auxílio de uma vareta de vidro;
- e) Colocar o pó no molde standardizado da prensa e comprimir até 15 t de força, durante 30 s;
- f) Retirar gradualmente a pressão através da válvula da prensa;
- g) Retirar a pastilha da prensa com cuidado e deixar secar;
- h) Colocar a etiqueta na pastilha com a referência da amostra.

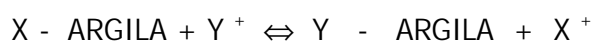
#### 4.3.3.1.5 – Capacidade de Troca Catiónica

Os minerais argilosos possuem propriedades de troca de iões (catiões e aniões) fixados na superfície exterior dos seus cristais, situados nos espaços intercamadas estruturais ou

localizados noutros espaços interiores mas acessíveis das estruturas, por outros existentes em soluções aquosas envolventes. Esta propriedade resulta do desequilíbrio das cargas eléctricas dos minerais argilosos e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas (Gomes, 1988).

O processo de troca de iões é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral argiloso ou argila, provoca a libertação dum equivalente de um catião anteriormente fixado.

A reacção de troca entre iões fixados na argila e os iões do electrólito pode expressar-se da seguinte forma:



O sentido em que se dá a reacção depende da natureza dos iões X e Y, das suas concentrações relativas, da natureza da argila e de reacções secundárias. Pode também, ser influenciada pela presença de matéria orgânica e pela capacidade desta para fixar iões.

A capacidade de troca catiónica é o quantitativo máximo de catiões que um mineral argiloso pode permutar, exprime-se normalmente em meq/100g.

O peso dos catiões envolvidos em permutas catiónicas em argilas é muito pequeno. Por exemplo, 100 g de argila com CTC igual a 10 meq por 100 g, adsorvem somente 0,12 de  $\text{Mg}^{2+}$ .

Existem vários métodos para a determinação da CTC duma argila, mas a maioria assenta na saturação da argila com um catião adequado seguindo-se a determinação analítica da quantidade fixada desse catião.

O método consiste em saturar a amostra com uma solução de acetato de amónio durante 24 horas e, após saturação, o líquido sobrenadante é decantado. A amostra é então filtrada e lavada com álcool etílico para retirar o excesso de solução saturante, dando-se este processo por terminado quando o ião amónio livre não é detectado no filtrado pelo reagente de Nessler. A partir daqui separam-se os processos para a determinação da CTC global e a determinação dos catiões de troca individuais.

Para a determinação da CTC a amostra lavada e filtrada é destilada juntamente com óxido de magnésio, sendo adicionado ao destilado ácido bórico e um indicador como o



verde de bromocresol. Esta solução é titulada com ácido clorídrico e, a partir do volume de ácido clorídrico gasto na titulação e quantidade de amostra utilizada, calcula-se a CTC em meq por 100 g de amostra.

**Procedimento experimental:**

- a) Pesar 10 g de amostra (fracção < 0,063 mm) ;
- b) Transferir a amostra para um copo de 500 ml e juntar 200 ml de uma solução de acetato de amónio 1 N, agitando até que a amostra esteja completamente embebida. Deixar repousar 24 h;
- c) Preparar um frasco de Buchner equipado com um funil em que se coloca papel de filtro Whatman nº 542 ou MN 640d;
- d) Transferir a amostra para o funil e filtrar o líquido sob sucção a baixa pressão. Adicionar lentamente álcool etílico para lavar o excesso de acetato de amónia;
- e) Reservar a solução lexiviada para a determinação das bases e da acidez de troca;
- f) Testar o filtrado (com um tubo de ensaio) com o reagente de Nessler, até que não seja detectado ião de amónio livre (ou seja, a solução não ficar cor-de-laranja);
- g) Transferir a amostra (o filtro + amostra) para um balão de destilação. Juntar 2 g de óxido de magnésio e cerca de 200 ml de água destilada;
- h) Colocar um Erlenmeyer, contendo 50 ml de ácido bórico a 4 % e 4 a 5 gotas de verde de bromocresol, a recolher o destilado;
- i) Ligar o sistema de refrigeração e destilar cerca de 100 ml do conteúdo do balão;
- j) Titular o destilado com ácido clorídrico 0,1 N. O ponto de equivalência é atingido quando o indicador muda de azul para verde;
- k) Registrar o volume de HCl gasto na titulação - x (ml).

A capacidade de troca catiónica, T, exprime-se em meq/100g.

$$T = X(ml) \times 0,1 \times \frac{100}{m}$$

sendo que,

X - volume de HCl gasto na titulação (ml);

m - massa da amostra tomada para análise (g).

#### **4.3.3.1.5.1 – Catiões de Troca**

O filtrado foi analisado para determinação da concentração dos catiões de troca (Na, Mg, K, Fe e Ca). Para isso deixa-se evaporar numa placa a 50 °C o filtrado (que se deve apresentar limpo). Posteriormente, retoma-se a amostra com água desmineralizada a um volume conhecido (50 ml), filtrando-a para um balão volumétrico.

Esta solução é depois analisada por espectrofotometria de chama (para determinação do Na e K) e absorção atómica (para determinação do Mg, Fe e Ca).

#### **4.3.3.2 – Águas**

##### **4.3.3.2.1 – Determinação do pH, Condutividade e Temperatura**

Após a colheita da amostra de água com auxílio de um copo, mergulhámos os eléctrodos dos medidores de condutividade e pH. Após a estabilização da condutividade, ajustada à temperatura registada no medidor de pH, anotámos os valores de pH, temperatura e condutividade.

A determinação do pH foi efectuada com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com as soluções-padrão de valores de pH 4,0 e 7,2. Este aparelho regista simultaneamente o valor de temperatura pois possui uma sonda de temperatura incorporada.

A determinação da condutividade foi efectuada com um condutímetro Cole-Parmer (1481-50 Model) após calibração com uma solução padronizada de KCl a uma temperatura de 25 °C.

##### **4.3.3.2.2 – Determinação do Potássio e do Sódio por Espectrofotometria de Emissão de Chama**

O princípio do método está descrito no ponto 4.3.3.1.3. o aparelho utilizado foi neste caso o Flame Photometer PFP 7 da Jenway.





#### 4.3.3.2.3 – Determinação do Cálcio e do Magnésio por Espectrofotometria de Absorção Atômica

No método de espectrometria de absorção atômica a chama está hermeticamente fechada. A chama é utilizada para atomizar uma solução, transformando os elementos a analisar na forma de vapor atômico. Na absorção atômica uma fonte separada da luz monocromática, específica para o elemento a analisar, passa através do vapor atômico e a quantidade de absorção é média.

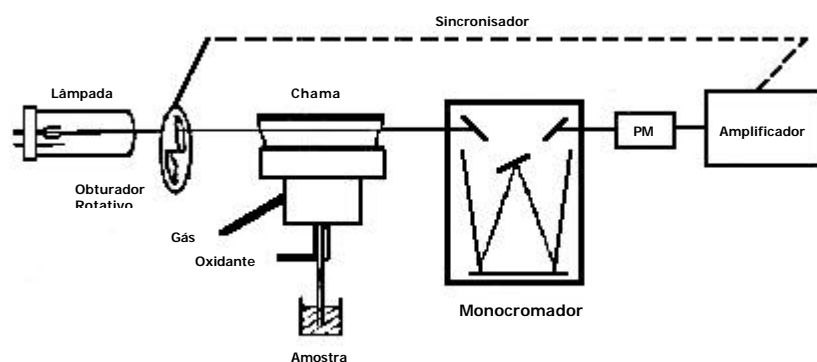


Figura 4.15 – Esquema do espectrofotômetro de absorção atômica.

A espectrometria de absorção atômica é um método analítico relativo, isto é, uma amostra deve ser comparada com padrões. Uma das vantagens deste método é a sua grande versatilidade. A disponibilidade de lâmpadas para elementos muito diferentes, a possibilidade de variar a sensibilidade instrumental para determinar concentrações baixas e elevadas, o facto de se poderem usar riscas não de ressonância e de utilizar o queimador a 90° C dá uma aplicabilidade ao método para diferentes valores de concentração.

A reprodutibilidade obtida na prática conduz a resultados de boa precisão dependentes principalmente da estabilidade da fonte emissora, isto é, do possível ruído de fundo da lâmpada. A reprodutibilidade é muitas vezes suficiente para se conseguirem resultados muito semelhantes, mesmo quando algumas das variáveis instrumentais, como a abertura da fenda, corrente da lâmpada ou altura do queimador, variam dentro de certos limites.

## Procedimento de Laboratório

Para a determinação do cálcio (Ca) e do magnésio (Mg) foi utilizada a espectrometria de absorção atómica como técnica, empregando um espectómetro GBC 600. As leituras foram efectuadas directamente sobre as amostras após uma filtração prévia das mesmas.

### Curva de Calibração

A partir duma solução padrão de 1000 ppm (Spectroso BDH) de cada um dos elementos, preparou-se uma solução intermédia de 500 ppm de Mg e Ca.

A partir da solução intermédia de 500 ppm de Mg e Ca preparou-se uma gama de padrões de 0.25 a 5 ppm de Mg e 10 a 50 ppm para o Ca (Quadro 4.4).

**Quadro 4.4 – Gama de Padrões para determinação de Ca e Mg por Espectrofotometria de Absorção Atómica**

Padrões	Ca (ppm)	ml	Solução intermédia	Mg (ppm)	ml	Solução intermédia
P <sub>0</sub>	0.0	0.0	500 ppm	0.0	0.0	500 ppm
P <sub>1</sub>	10.0	2.0	500 ppm	0.25	0.05	500 ppm
P <sub>2</sub>	20.0	4.0	500 ppm	0.5	0.1	500 ppm
P <sub>3</sub>	30.0	6.0	500 ppm	1.0	0.2	500 ppm
P <sub>4</sub>	40.0	8.0	500 ppm	3.0	0.6	500 ppm
P <sub>5</sub>	50.0	10.0	500 ppm	5.0	1.0	500 ppm

### 4.3.3.2.4 – Determinação dos Cloretos, Nitratos e Sulfatos por Cromatografia Iónica

A determinação dos cloretos, nitratos e sulfatos foi efectuada usando um método de análise instrumental, a cromatografia iónica (IC-Ion Chromatography), técnica aceite e aconselhada como método padrão por organismos internacionais, designadamente pela ASTM (D4327-84) e pela EPA (600/4-84-017).

A cromatografia iónica ou HPIC-High Performance Ion Chromatography (Small et al) surgiu em 1975, como um novo método de análise instrumental para a determinação de iões e catiões em soluções aquosas, utilizando um detector de condutividade, colunas de resinas de troca iónica e colunas supressoras. Posteriormente, a introdução por Stevens



et al. (1981) de um novo processo de atenuação da condutividade do eluente eliminando a necessidade de colunas supressoras com o inconveniente de regeneração das resinas, contribuiu para o crescente sucesso desta técnica.

Cromatografia é o nome dado a uma família particular de técnicas separativas, que foram pela primeira vez usadas em 1903 por Tswett para separar substâncias coradas, donde aliás lhe vem o nome. Actualmente, contudo, a técnica é usada para uma grande variedade de misturas que só ocasionalmente têm cor.

Todos os métodos cromatográficos têm em comum o uso de duas fases, uma estacionária e outra móvel, através das quais se vão distribuindo os vários componentes da mistura, dependendo as separações do movimento relativo nestas duas fases.

Os métodos cromatográficos podem classificar-se de acordo com a natureza da fase estacionária, que pode ser sólida ou líquida. No primeiro caso, o método é conhecido por cromatografia de absorção, no segundo caso, trata-se de cromatografia de partição. Neste último caso, a velocidade do movimento dum dado componente de mistura depende da solubilidade na fase estacionária e não dos fenómenos de adsorção.

As substâncias mais solúveis “caminham” mais lentamente através da coluna, sofrendo todos os elementos diferentes partições entre as duas fases.

As interacções que se podem dar entre as moléculas dos diferentes componentes a analisar e a fase estacionária líquida são devidas principalmente a forças de atracção de Van der Waals e a ligações de hidrogénio. As forças de interacção de Van der Waals dividem-se em interacções dipolares, forças de indução de Debye e forças de dispersão de London. As primeiras verificam-se entre as moléculas dos compostos polares e são inversamente proporcionais à temperatura. As forças de indução dão-se quando uma molécula polar se aproxima de outra não polar, induzindo a formação de um dipolo. Quanto às forças de dispersão, devem-se à formação de dipolos instantâneos, nas moléculas que se encontram nas suas posições de equilíbrio.

Atendendo às condições de diluição em que se trabalha, pode usar-se a lei de Henry:

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

$C_m$  é a concentração do componente da fase líquida móvel;

$C_s$  é a concentração do componente da fase líquida estacionária;

$K$  é a razão de partição, ou seja, o inverso do coeficiente de partição da Lei de Henry.

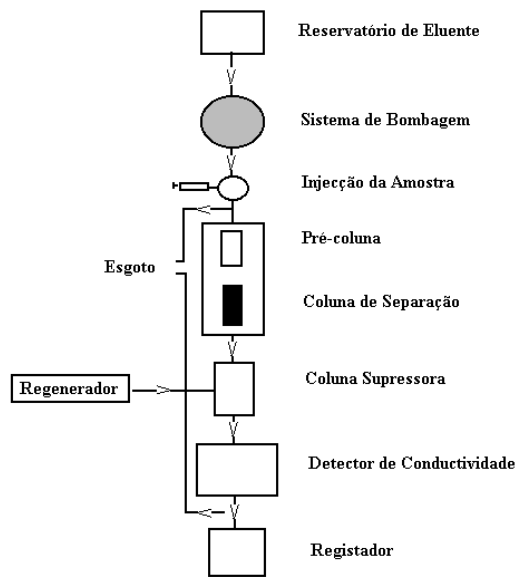


Figura 4.16 – Esquema do cromatógrafo iónico (adaptado de Small, 1989).

O sistema cromatográfico consiste na bombagem de um eluente por uma bomba que opera a altas pressões e produz um caudal contínuo que leva o eluente ao sistema cromatográfico, o fluxo oscila entre 1.0 a 2.0 ml/minuto, dependendo das dimensões e características das colunas.

O eluente utilizado em cromatografia aniónica deve ter certas características, após o processo de espécies com baixa condutividade, a sua afinidade para a fase estacionária deve ser adequada em relação ao anião a analisar. Primeiro faz-se circular o eluente por todo o sistema a fim de este ser equilibrado, depois do equilíbrio ser atingido injecta-se a amostra homogeneizada com o eluente no “loop”, passando em seguida para a pré-coluna.

As impurezas que vêm na amostra são retidas aqui na pré-coluna, para que, por um lado os grupos activos da resina não captem as impurezas, o que provocaria a diminuição da capacidade de retenção da resina e, por outro lado, para que as impurezas não afectem os resultados da análise.

Seguidamente, a amostra é arrastada pelo eluente até à coluna de separação, que possui um enchimento com afinidade às espécies químicas a separar.

As resinas usadas em cromatografia iónica funcionam como uma carga fixa e um contra-íão associado, sendo que, na cromatografia aniónica, a função de troca é realizada pelo

aniónio quaternário. Durante o processo cromatográfico, troca-se o ião da amostra e o contra-ião durante um certo período de tempo. Dada a variação de afinidades para a fase estacionária dos diferentes iões presentes na amostra, a sua separação torna-se assim possível. O coeficiente de selectividade que caracteriza o processo de troca pode ser definido (Gjerde, 1986):

$$K = \frac{[X-]_e [Ci]_m}{[X-]_m [Ci]_e}$$

K é constante;

$[X-]_e$  , e é a concentração do ião na fase estacionária (e) ou móvel (m);

$[Ci]_m$  , m é a concentração do contra-ião na fase móvel (m) ou estacionária (e).

Na coluna supressora, após a separação dos aniões por troca aniónica, a fase móvel passa por um sistema de supressão constituído por uma membrana de troca catiónica na forma  $H^+$ . O eluente é neutralizado e a sua condutividade reduzida, o que permite uma detecção condutimétrica dos aniões do analito num eluente de baixa condutividade de fundo. Este processo de regeneração de membrana é efectuado simultaneamente, recorrendo à circulação em sentido contrário do eluente duma solução regeneradora, neste caso dum ácido forte.

Existe, ainda, no sistema a célula de condutividade, de dimensões bastante reduzidas, estando a ela associada um detector de condutividade que controla continuamente a condutividade do eluente.

Constantemente ligado ao cromatógrafo temos um integrador, que oferece uma conversão automática, contínua e precisa, do sinal sob a forma numérica. Permite também a obtenção de um registo com as respectivas áreas, ou alturas dos picos, assim como os correspondentes tempos de retenção.

Nas determinações deste trabalho foi utilizado o Cromatógrafo Dionex 2000 i com um "loop" de 50  $\mu$ l e um integrador Spectra Physics.

Para a determinação dos aniões utiliza-se uma escala de sensibilidade de 30  $\mu$ s, tendo-se efectuado diluição das amostras quando os picos excediam as escalas pré-definidas.

#### **4.3.3.2.5 – Determinação de Bicarbonatos por Titulação com Ácido Sulfúrico**

Na análise das águas foram também determinados os valores de bicarbonatos. Para isso determinou-se a alcalinidade ou capacidade acidimétrica a pH 8.2 e 4.3. As bases fracas e fortes dissolvidas na água foram doseadas por titulação com um ácido forte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,04M).

#### **4.3.3.2.6 – Determinação de Elementos Vestigiais e Terras Raras por Espectrometria de Massa de Emissão de Plasma**

As amostras de águas foram analisadas para determinação de elementos vestigiais e terras raras num laboratório acreditado (Analytical Laboratories Ltd – ACME – ISSO 9002 Accredited Co.) por espectrometria de massa de emissão de plasma (ICP-MS). Através deste método é possível determinar as concentrações de elementos medindo a massa de iões gerada por plasma de gás argon aquecido a 10000 °K e fazendo passar o mesmo por um detector.

Os limites de detecção (fornecidos pelo laboratório ACME) são descritos no Anexo I.

### **4.3.4 – Ensaio Tecnológicos**

#### **4.3.4.1 – Expansibilidade**

Esta propriedade permite determinar a variação de volume (em % ou mm) de uma amostra quando, em condições bem definidas de compactação, humidade e confinamento, absorve água por capilaridade através de uma placa porosa.

Com efeito, pela absorção de água origina-se um aumento de volume que pode, com certos tipos de solos, assumir importantes proporções e, pela secagem, produz-se o fenómeno inverso, observando-se tanto maiores quanto maiores tiverem sido as expansões.

A argila é a fracção do solo responsável pela sua expansibilidade.

A expansibilidade depende, principalmente, da proporção e natureza dos colóides minerais e orgânicos que entram na constituição da amostra e da proporção relativa de



catiões adsorvidos. Nas argilas expansivas, os catiões de troca hidratam-se e a grande energia de hidratação envolvida é capaz de vencer as forças atractivas entre as camadas unitárias.

De uma forma geral, a expansibilidade das argilas aumenta com a relação molecular sílica-sesquióxidos. Dos catiões de troca, o  $\text{Na}^+$  determina maior expansibilidade que o  $\text{Ca}^{2+}$  ou o  $\text{H}^+$ . O efeito do  $\text{K}^+$  é variável com o tipo de mineral, quanto mais hidratável for o catião de troca, mais expansiva será a argila.

### **Procedimento experimental:**

O método utilizado para a determinação da expansibilidade foi a especificação do LNEC E 200 de 1967 “Solos – Ensaios de Expansibilidade”, que é a norma usada mais correntemente em Portugal.

Para a preparação do ensaio monta-se o aparelho e compacta-se a amostra em duas camadas aproximadamente iguais, calculando cada porção de tal modo que, após compactação, o total excedesse ligeiramente o bordo do molde. Esta operação é feita por meio de um pilão de compactação em que cada camada é compactada com 50 compressões uniformemente distribuídas.

Coloca-se o aparelho dentro de um recipiente de plástico e monta-se o deflectómetro. Deita-se água destilada dentro do recipiente até ao nível da face superior da base do aparelho, e põe-se o cronómetro a funcionar.

#### **Preparação do material:**

- Lavar todo o material e secar em estufa (+/- 60°C);
- Lavar a pedra porosa em água destilada a 100°C e levar ao ultrasons (pode-se adicionar 2 gotas de HCl, 1N à água destilada).

**Nota:** Pela norma a amostra deve ser crivada a 0.420 ou 0.425 mm a seco. (Se necessário pode-se moer a amostra. Também é possível utilizar outras granulometrias.)

#### **Preparação da amostra:**

- Pesar 100 g de amostra, e levar à estufa durante aproximadamente 24 horas a 60 °C;

- Depois de retirada da estufa, a amostra, deve arrefecer no excicador durante aproximadamente 20 minutos.

Montagem do aparelho:

- a) Colocar a placa porosa sobre a base;
- b) Sobre a placa porosa colocar o anel mais fino com o rebordo mais largo para baixo;
- c) Encaixar o segundo anel por cima;
- d) Colocar uma porção da amostra no aparelho e, utilizando o pilão, compactar a amostra com 50 pancadas;
- e) Colocar o restante da amostra e voltar a compactar, novamente com 50 pancadas;  
Nota: a amostra depois de compactada deve ficar abaixo do 2º anel.
- f) Retirar o 2º anel;
- g) Com uma espátula alisar a superfície da amostra e, cuidadosamente retirar o excesso da amostra até que esta fique ao nível do 1º anel. Limpar cuidadosamente a zona envolvente do aparelho com um pincel.
- h) Pousar sobre o solo a placa de perspex, sem tocar no anel;
- i) Colocar o aparelho num recipiente de vidro/tabuleiro e montar o deflectómetro, previamente tarado, apoiando a ponta da haste no centro da saliência cilíndrica da placa de perspex. Anotar a leitura inicial ( $l_0$ );
- j) Encher o recipiente, onde se encontra o aparelho, com água destilada até ao nível da face superior da base do aparelho.

Leituras:

- $l_0$  – leitura inicial;
- $l_1$  – 1ª leitura (efectuada logo que se começa a colocar a água, o cronómetro começa a contar também a partir deste momento).

### **Apresentação de Resultados:**

As leituras do deflectómetro são feitas em intervalos de 1 minuto durante os primeiros 5





minutos, intervalos de 5 minutos durante os 15 minutos seguintes, intervalos de 15 minutos durante 1 hora e, de hora a hora até ao final do primeiro dia. Se no segundo dia a amostra continuar a expandir, apontar os valores também de hora a hora. Nos restantes dias apontar de 2 em 2 horas. Por vezes, dá-se uma ligeira retracção da amostra, o que não quer dizer que o ensaio terminou, há apenas um rearranjo das partículas. O ensaio termina apenas quando a leitura no deflectómetro é estável.

#### **4.3.4.2 – Calor Específico**

O Calor Específico foi determinado segundo o princípio do DSC (Diferencial Scanning Calorimetry), que se baseia na energia que é necessária para estabelecer uma diferença nula entre a amostra e um material de referência (neste caso foi utilizada a alumina). O DSC é uma técnica termal na qual as diferenças do fluxo do calor entre a amostra e a referência são medidas em função da temperatura da amostra enquanto que as duas estão sujeitas a um programa de temperatura controlada.

#### **4.3.4.3 – Limites de Consistência**

Quando a humidade é muito elevada, o solo apresenta-se como um fluido denso e diz-se no estado líquido. À medida que a água evapora, o solo endurece e para um certo  $h=LL$  (Limite de Liquidez), perde a sua capacidade de fluir, porém pode ser moldado facilmente e conservar a sua forma. O solo encontra-se agora no estado plástico. A continuar a perda de humidade, o estado plástico desaparecerá gradativamente até que para  $h=LP$  (Limite de Plasticidade) o solo se desmancha ao ser trabalhado. Este é o estado semi-sólido. Continuando a secagem, ocorre a passagem gradual para o estado sólido. O limite entre os dois estados equivale a um teor de humidade  $h=LC$  (Limite de Contracção). O conhecimento destes limites, principalmente os 2 primeiros, permite de uma maneira simples e rápida dar uma ideia bastante clara do tipo de solo e suas propriedades, principalmente quando se trata de solos finos.

Para os solos em cuja textura exista uma certa percentagem de fracção fina, não basta a granulometria para caracterizá-los, pois as suas propriedades plásticas dependem do teor de humidade, além da forma das partículas e da sua composição química e mineralógica.

A plasticidade é normalmente definida como uma propriedade dos solos, que consiste na maior ou menor capacidade de serem moldados, sob certas condições de humidade, sem variação de volume. Trata-se de uma das mais importantes propriedades das argilas.

#### **4.3.4.3.1 - Limite de Liquidez**

A determinação do Limite de Liquidez é feita pelo aparelho denominado Casagrande, que foi quem padronizou o ensaio. O aparelho consiste numa concha de latão sobre suporte de ebonite. Por meio de um excêntrico imprime-se à concha repetidas quedas de altura de 1 cm e intensidade constante. Atterberg baseou-se no facto que quando o material é fluido toma a forma do recipiente que o contém. Assim se colocarmos uma fracção de amostra no recipiente com um sulco aberto e imprimirmos um choque à concha, através de quedas, o sulco fecha-se. Repetindo-se a experiência com humidades diferentes, traça-se a linha de escoamento do material (gráfico unidade x número de golpes para fechar o sulco na amostra). Por definição, o limite de liquidez é o teor de humidade para qual o sulco se fecha com 25 golpes.

##### **O aparelho Casagrande**

O aparelho de Casagrande consiste basicamente numa concha de latão de 54 mm de raio e 27 mm de profundidade. A altura de queda, medida entre a base do aparelho e o fundo da concha (no seu ponto de contacto com a base) deve ser exactamente 10 mm. Se esta distância estiver incorrecta, o aparelho de Casagrande deve ser calibrado antes da execução do ensaio.

A massa de solo é colocada na concha e uma ranhura com espessura máxima de 10 mm é feita com um cinzel, ao longo do diâmetro que passa pela articulação da concha com o pedestal, separando o solo em duas partes iguais. No ensaio, a manivela é girada à velocidade de 2 rotações por segundo, fazendo a concha cair continuamente da altura padrão de 10 mm.

Com os valores obtidos traça-se a linha de escoamento do material.

#### **4.3.4.3.2 - Limite de Plasticidade**

Foi determinado originalmente por Atterberg pelo cálculo do teor de humidade no qual o solo se começa a fracturar, quando se tenta moldar com ele um cilindro. Modernamente o ensaio foi padronizado especificando-se que essa moldagem deve ser feita por



movimentos regulares dos dedos das mão sobre uma placa de vidro fosco colocada em superfície horizontal. Ao rolar-se a amostra esta vai progressivamente perdendo a humidade até chegar ao ponto em que o cilindro com 3 mm de diâmetro e cerca de 10 cm de comprimento começa a partir. Determina-se então a humidade da amostra e esse é o Limite de Plasticidade.

#### 4.3.4.3.3 - Índice de Plasticidade

Denomina-se índice de plasticidade à diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade,  $IP = LL - LP$ .

Ele define a zona em que o terreno se encontra no estado plástico, e é máximo para as argilas e mínimo, ou melhor, nulo para as areias, fornece um critério para ajuizar o carácter argiloso de um solo, assim quanto maior for o IP, tanto mais plástico será o solo. Sabe-se ainda que as argilas são tanto mais compressíveis quanto maior for o IP.

Segundo Atterberg, os solos classificam-se em :

- $1 < IP < 7$  francamente plásticos
- $7 < IP < 15$  mediamente plásticos
- $IP > 15$  altamente plásticos

#### 4.3.4.4 – Tempo de Arrefecimento

O tempo de arrefecimento foi calculado com vista a avaliar a velocidade de arrefecimento das amostras. Os dados são depois plotados num gráfico em que colocamos nas ordenadas a temperatura ( $^{\circ}C$ ) e em abcissas o tempo (min). Utilizou-se para o efeito o aparelho Dual Thermometer LT Lutron TM – 906 A.

Para a determinação deste parâmetro, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, como a seguir se descreve:

#### Procedimento experimental:

- a) Pesar cerca de 20 g de amostra para um recipiente;
- b) Colocar a amostra numa estufa a  $65 \pm 1^{\circ}C$  durante 12 h;

- c) Retirar a amostra da estufa e colocar os eléctrodos da temperatura a uma profundidade de cerca 1 cm, na amostra;
  - d) Registar o decaimento da temperatura em intervalos de 30 s;
  - e) Parar o ensaio quando se atinge uma temperatura de cerca 28 °C\*.
- Embora a temperatura de referência seja 30 °C, para melhor visualização dos dados em gráfico convém registar os valores até a uma temperatura ligeiramente inferior.

#### 4.3.4.5 – Abrasão e Índice de Abrasividade

A abrasividade de uma amostra traduz-se pela capacidade desta desgastar, por fricção (perda de peso) e por unidade de área, um material de referência de dureza superior, traduzida na abrasão e no índice de abrasividade (IA), respectivamente.

Neste ensaio emprega-se um recipiente de ensaio de forma cilíndrica com terminação cónica contendo uma suspensão, onde se insere um êmbolo que, por sua vez, sustenta um cilindro metálico contendo dois anéis de borracha na extremidade deste e distam cerca de 3 mm de uma rede de bronze de malha quadrada. A rotação do êmbolo, traduzida pelo número de revoluções previamente seleccionado, induz as partículas da suspensão a ter um movimento caótico dentro do recipiente de ensaio, exercendo fricção entre as borrachas e a rede, desgastando a rede metálica e, consequentemente as borrachas. Este desgaste denominado Abrasão é directamente proporcional à diferença de peso da rede metálica entre o início e o fim do ensaio. A rede no final do ensaio, deve apresentar o entrelaçado da malha intacto.

O teste da abrasividade foi realizado em amostras da fracção < 0,063 mm recorrendo a um abrasivímetro Einheler AT-1000 a 1800 rpm em conformidade com as recomendações citadas por Neubold et al. (1982), seleccionando 174000 revoluções que correspondem a cerca de 96 min de duração do ensaio. Este valor poderá ser elevado no ensaio de algumas amostras, uma vez que provocaria o rompimento da rede antes da finalização do ensaio. Desta forma, é necessário reduzir as revoluções para valores mais baixos, sendo posteriormente efectuada a correcção proporcional da abrasão ou do índice de abrasividade para as 174000 revoluções.



### Procedimento experimental:

- a) Pesar 50 g de amostra para 500 ml de água destilada;
- b) Estabilizar a solução com desfloculante (silicato de sódio a 50% da Solvay ou hexametáfosfato de sódio a 1%);
- c) Lavar a malha com água destilada, secar com ar comprimido (verificar se está completamente limpa), colocar na estufa a 60 °C. Retirar a malha da estufa e colocar num excicador;
- d) Pesar a malha;
- e) Agitar a solução 5 min com agitador mecânico e 5 min no ultrasons;
- f) Programar o aparelho para 174000 revoluções (prog. 5) e anotar o tempo durante o qual decorre o ensaio;
- g) Retirar a malha do aparelho e proceder conforme c) e d).

A abrasividade (A) é determinada pela diferença de peso inicial e final.

O índice de abrasividade (IA) é determinado a partir da fórmula:

$$IA = \frac{(Pf - Pi)}{(305 \times 10^{-6})}$$

Onde,

IA – Índice de abrasividade;

Pi – Peso inicial da rede (g);

Pf – Peso final da rede (g).

### 4.3.5 – Análise Estatística

#### 4.3.5.1 – Análise Multivariada

A aplicação de métodos estatísticos multidimensionais tem como principal objectivo a redução dos quadros iniciais de dados de modo a extrair a estrutura de base dos dados, investigando relações entre as variáveis. Neste trabalho foi aplicado aos resultados obtidos para os " teores de elementos vestigiais e terras raras das amostras de águas o método de Classificação Hierárquica Ascendente – "Cluster Analysis". As matrizes dos dados de partida 24 variáveis (correspondentes a 24 elementos químicos vestigiais) em

19 amostras de água e 22 variáveis (correspondentes a elementos químicos terras raras) em 19 amostras de água.

#### **4.3.5.1.1 – “Cluster Analysis” – Classificação Hierárquica**

Os métodos de análise de clusters são métodos de estatística multivariada que tentam organizar um conjunto de variáveis, para as quais se conhece informação pormenorizada, em grupos relativamente homogêneos (“clusters”). A análise de clusters designa uma série de procedimentos estatísticos usados para classificar, neste caso variáveis, observando apenas as semelhanças ou dissimelhanças entre elas, sem definir previamente critérios de inclusão em qualquer grupo (Reis, 1997). Uma das contribuições mais importantes para a aplicação destes métodos surge com Sokal & Sneath (1963). Desde então estes métodos têm sido aplicados a um leque muito diversificado de ciências, sendo a Classificação Hierárquica, o método mais utilizado nas Ciências da Terra (e.g. Davis, 1986; Batista, 1992; Swan & Sandilands, 1995).



## 5. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

### 5.1 – Lamas

#### 5.1.1 – Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras é um factor muito importante em Peloterapia, uma vez que condiciona a aplicação das lamas. A figura 5.1 apresenta os valores percentuais relativos às fracções granulométricas  $< 0,063$  mm e  $> 0,063$  mm das amostras estudadas (Anexo II).

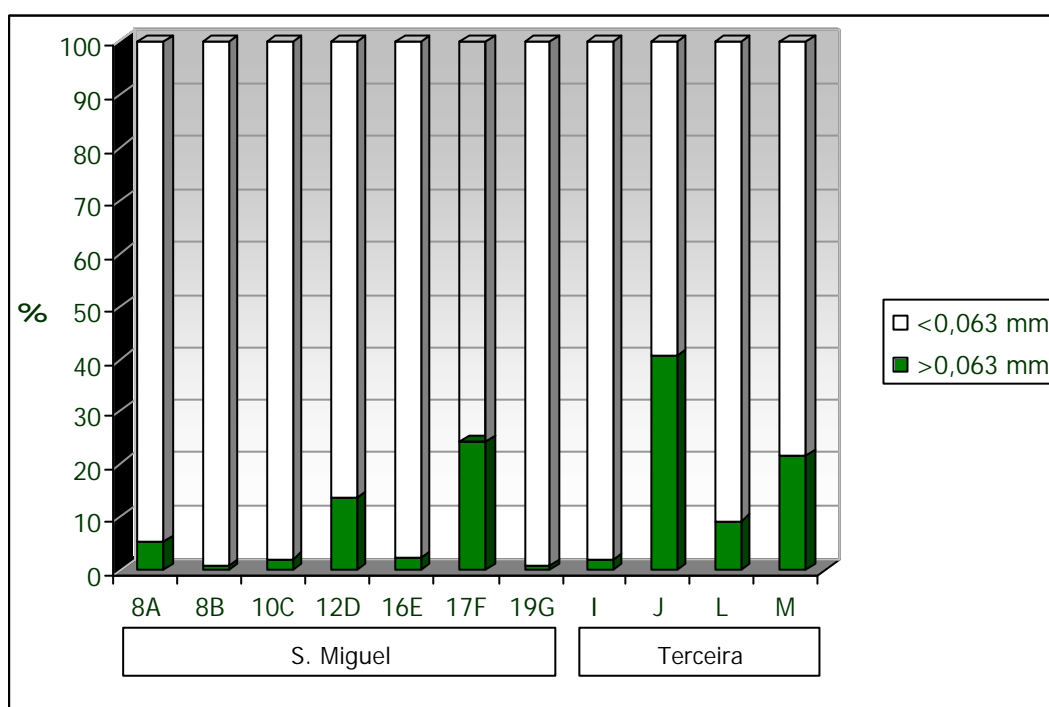


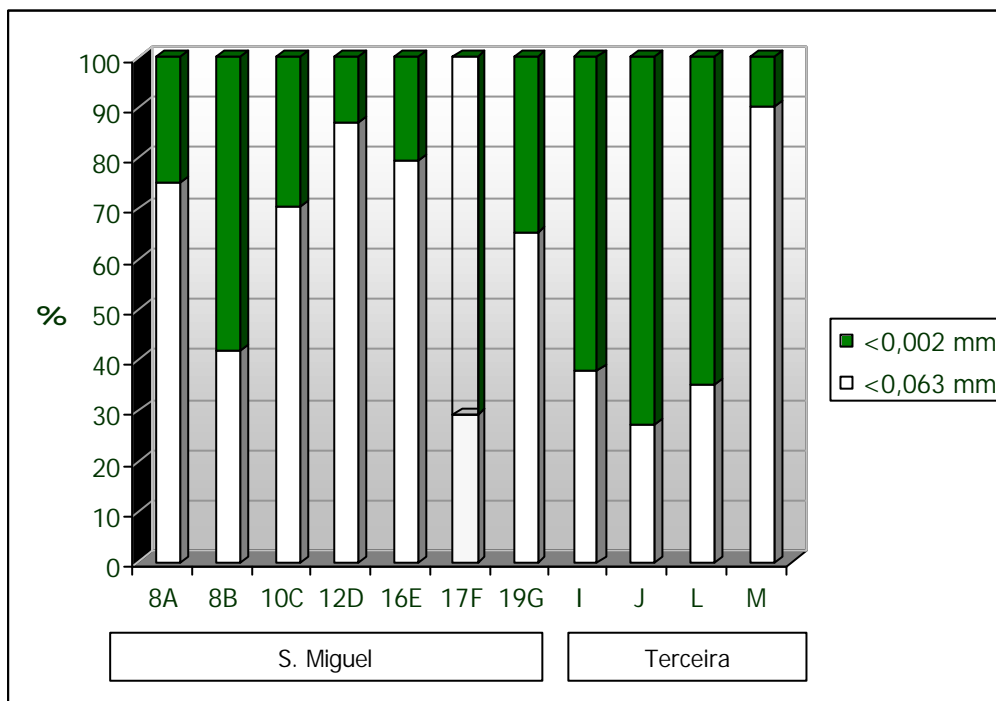
Figura 5.1 – Parâmetros granulométricos das amostras de lamas das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativos às fracções  $< 0,063$  mm e  $> 0,063$  mm em relação à amostra total.

A partir da crivagem a 0,063 mm foi possível observar que o material amostrado é muito fino e que as maiores percentagens de material correspondem à fracção  $< 0,063$  mm. Todas as amostras apresentam uma percentagem de fracção  $< 0,063$  mm superior a 60 %.

De notar que a título de comparação referenciamos a amostra 17F, que como já foi referido no Capítulo 4, é utilizada no momento pelo Centro Termal do Balneário das Furnas (S. Miguel), em aplicações de Peloterapia. A amostra VC que corresponde a

lama colhida no Centro Termal de Vale dos Cucos, também será referenciada sempre que existam dados bibliográficos disponíveis.

De forma a compreender e melhor caracterizar as amostras foi então estudada a fracção < 0,063 mm e determinadas as percentagens relativas à fracção < 0,002 mm (Anexo II). O resultado da distribuição dimensional do grão das amostras efectuada no Sedigraph 5100, a partir da fracção < 0,063 mm permitiram chegar à conclusão que a maioria das amostras apresenta uma percentagem elevada de fracção < 0,002 mm (Figura 5.2).



**Figura 5.2 – Parâmetros granulométricos, das amostras de lamas das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativos às fracções < 0,063 mm e < 0,002 mm.**

Da análise da figura 5.2 observamos que a maioria das amostras apresenta uma grande componente de fracção argilosa (< 0,002 mm). Numa análise geral constatamos que as amostras 8B, 17F, I, J e L apresentam uma percentagem de fracção argilosa mais elevada (valores superiores a 60%) e que as restantes amostras apresentam percentagens mais baixas.





Nota: Os dados bibliográficos disponíveis não apresentam o valor de percentagem da fracção < 0,002 mm e < 0,063 mm para a amostra VC, razão pela qual o seu valor não é apresentado na figura 5.1 e 5.2 respectivamente.

### 5.1.2 – Superfície Específica

Os valores do ensaio de Superfície Específica (SE) foram obtidos a partir da aplicação do método BET que é aceite com um método fiável e preciso (Velho, 1993). Os valores obtidos são apresentados na figura 5.3 e o respectivo quadro de resultados encontra-se no Anexo II.

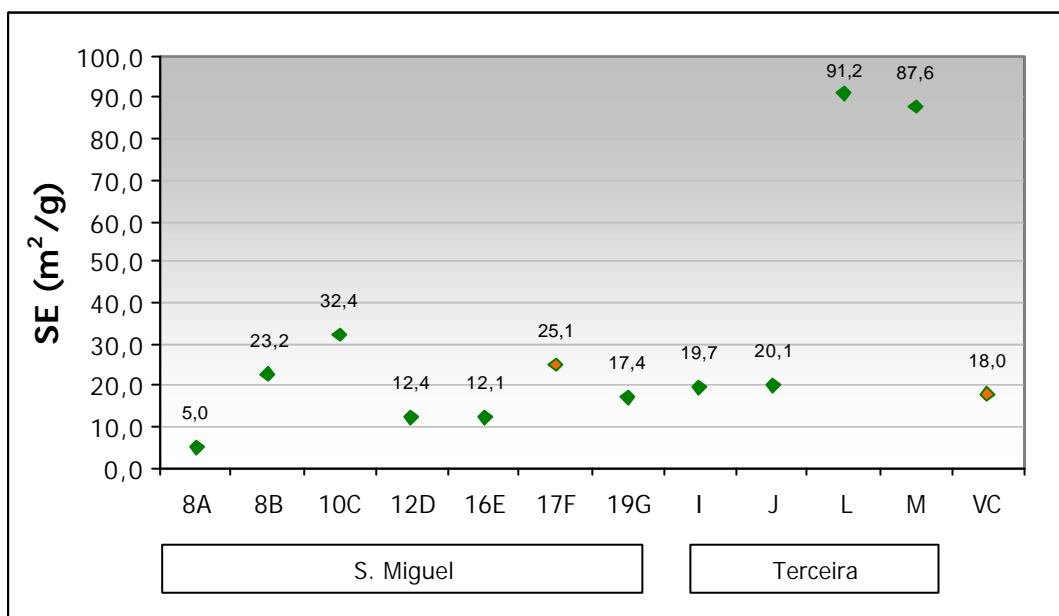


Figura 5.3 – Valores da Superfície Específica das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.

A SE é uma característica importante para a caracterização de lamas com aplicação em Peloterapia porque está relacionada principalmente com a quantidade de fracção fina que constitui as amostras. A título de comparação são apresentados dois valores: a amostra 17F (Centro Termal do Balneário das Furnas) e o da amostra VC que corresponde a uma amostra do Centro Termal de Vale dos Cucos ambas utilizadas como lamas em Peloterapia (Gomes, 2002). Podemos observar da análise da figura 5.3 que amostras com valores baixos em fracção fina têm valores baixos de SE (amostras 8A, 12D e 16E). As restantes amostras apresentam valores aproximados aos dois valores de referência, exceptuando as amostras L e M que apresentam um

valor excepcionalmente elevado, provavelmente devido à elevada percentagem em fracção fina destas amostras.

### 5.1.3 – Análise Mineralógica

A caracterização mineralógica da fracção < 0,063 mm foi obtida por análise dos agregados não orientados (ANO), e a fracção < 0,002 mm por agregados orientados (AO).

A partir da análise dos difractogramas obtidos por Difrakção de Raios X dos ANO (Anexo III) foi calculada a percentagem dos minerais identificados como consta no quadro 5.1.

Quadro 5.1 – Percentagem dos minerais identificados nas amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira relativa à fracção < 0,063 mm.

		S. Miguel (%)							Terceira (%)			
		8A	8B	10C	12D	16E	17F	19G	I	J	L	M
Minerais Identificados	Alunite	18	30	10	16	17	25	23	28	12	40	7
	Feldspatos	37	25	33	62	58	25	42	4	6	2	50
	Anidrite	10	11	7	3	4	10	7	0	0	0	5
	Pirite	3	10	15	2	0	0	0	2	5	12	3
	Quartzo	10	10	17	7	8	15	10	13	3	4	10
	Caulinite	6	8	3	2	3	18	7	25	0	23	5
	M-M*	2	3	10	5	5	5	3	0	0	10	8
	Barite	5	3	4	2	4	0	7	4	0	0	0
	Ilmenite	2	0	1	1	1	2	1	0	0	0	0
	Anatase	7	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0
	Mica	0	0	0	0	0	0	0	10	0	3	0
	Opala	0	0	0	0	0	0	0	6	59	3	0
	Natron	0	0	0	0	0	0	0	8	0	3	10
	Goethite	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2

\* Magnetite-Maghemite

O mesmo procedimento foi adoptado para os difractogramas dos AO, verificando-se a existência dos minerais de argila que constam no quadro 5.2.

Quadro 5.2 - Percentagem dos minerais identificados nas amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira relativa à fracção < 0,002 mm.

		S. Miguel (%)							Terceira (%)			
		8A	8B	10C	12D	16E	17F	19G	I	J	L	M
Min. Idt.	Caulinite	100	90	60	100	90	70	100	95	0	95	0
	Esmeectite	0	5	30	0	10	25	0	5	0	5	0
	Ilite-Esm	0	5	10	0	0	5	0	0	0	0	100



Assim, e no que diz respeito aos minerais não argilosos, as amostras estudadas são constituídas essencialmente por alunite, feldspatos, quartzo e aluminossilicatos amorfos. Tendo como minerais acessórios anidrite e pirite.

No que diz respeito aos minerais de argila foi possível observar a existência de caulinite, esmectite e illite-esmectite (o último só ocorre em algumas amostras). As figuras 5.4 e 5.5 são exemplo de algumas fotografias de microscópio electrónico das amostras 17F (Bañeário das Furnas) e 8A (Caldeira Barrenta) onde é possível observar alguns dos minerais identificados anteriormente.

As amostras apresentam também vidro vulcânico amorfo.



Figura 5.4 – Interestratificado de Illite-Esmectite observado por SEM na amostra 17F.

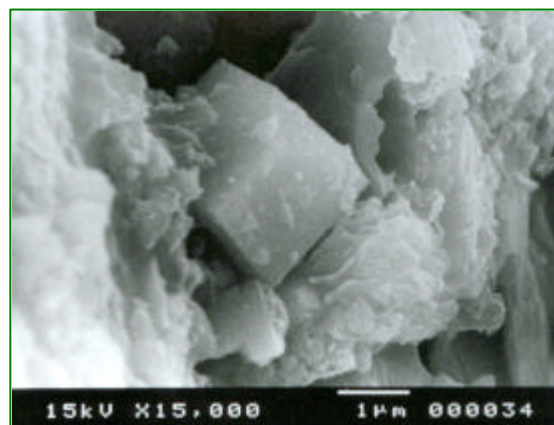


Figura 5.5 – Alunite observada por SEM na amostra 8A.

## 5.1.4 – Análise Química

### 5.1.4.1 - Determinação do pH

A determinação do pH foi efectuada, para as lamas em estudo, em laboratório conforme o que vem descrito no Capítulo 4 de Materiais e Métodos de Análise laboratorial no ponto 4.3.3.1.1.

Podemos observar que todas as amostras apresentam pH ácido. As amostras 8A, 8B, 12D, 16E e 19G apresentam valores muito baixos de pH (Figura 5.6) que variam entre 1.7 e 4.1. É excepção a amostra M que apresenta um valor de pH significativamente mais elevado, provavelmente relacionado com o facto desta amostra ser a menos rica em enxofre.

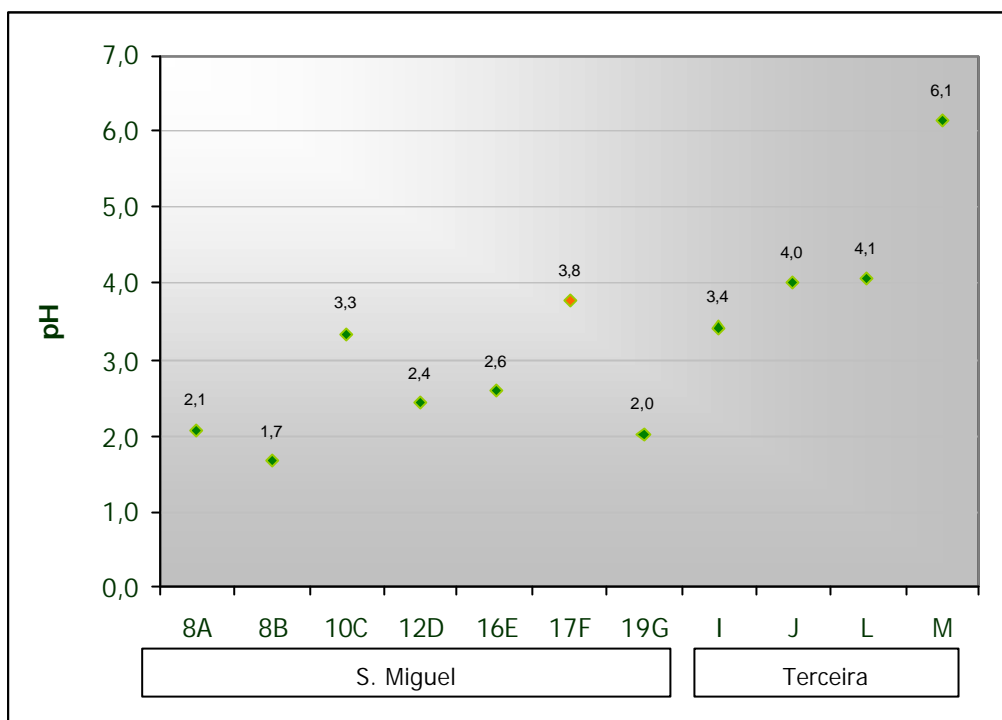


Figura 5.6 – Valores de pH observados nas amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.

De notar, que o valor de pH da amostra utilizada no Centro Termal do Balneário das Furnas é também relativamente baixo. Em Peloterapia, o valor do pH não é de elevada importância porque as amostras não são aplicadas directamente sobre a pele. No entanto, para outras aplicações em Geomedicina terá de se ter em conta este factor.

Nota: Os dados bibliográficos disponíveis não apresentam o valor de pH para a amostra VC, razão pela qual o seu valor não é apresentado na figura 5.6.

#### 5.1.4.2– Determinação dos Elementos Maiores e Perda ao Rubro

Os elementos Fe, Mn, Ca, Ti, P, Si, Al, Mg, S e Perda ao Rubro (PR) foram determinados por FRX, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4 de Materiais e Métodos de Análise Laboratorial. Os elementos Na e K foram determinados por Fotometria de Chama. Os dados foram obtidos a partir da análise da fracção < 0,063 mm.



Quadro 5.3 – Composição Química das amostras de lama, das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativas aos Elementos Maiores e Perda ao Rubro (%).

		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	PR
S. Miguel	8A	1,63	0,05	0,70	0,27	2,55	0,13	53,61	13,65	0,06	1,42	7,82	17,72
	8B	2,17	0,05	0,85	0,19	2,86	0,24	40,38	20,49	0,13	1,27	9,97	20,56
	10C	8,63	0,12	0,74	0,65	3,17	0,33	53,07	15,84	0,39	2,01	5,20	9,00
	12D	1,79	0,06	1,00	0,40	3,98	0,19	50,08	15,97	0,13	3,07	8,32	14,77
	16E	3,39	0,06	1,28	0,46	3,94	0,26	45,11	17,06	0,20	3,36	9,91	15,00
	17F	1,76	0,03	1,24	0,17	2,45	0,19	52,16	19,79	0,27	1,20	4,84	15,34
	19G	1,01	0,01	1,45	0,12	2,70	0,25	43,37	15,06	0,05	1,52	11,22	22,63
Terceira	I	2,25	0,02	0,82	0,02	1,40	0,10	35,47	36,80	0,13	0,19	2,98	19,84
	J	3,98	0,02	10,66	0,04	0,27	0,63	74,85	2,89	0,40	0,10	0,96	5,73
	L	21,22	0,14	4,25	0,05	0,65	1,19	25,71	28,76	0,29	0,12	1,22	17,08
	M	22,94	0,32	5,34	0,19	0,62	2,77	18,32	25,68	0,46	0,79	0,08	21,90
	VC	5,15	0,08	0,75	17,21	2,57	0,13	38,49	17,21	2,61	0,91	0,58	5,04

Assim podemos observar que as amostras da ilha de S. Miguel se distinguem das amostras da ilha Terceira pelo seu conteúdo em Ca, K, Na e S. As amostras da ilha Terceira destacam-se pelo seu conteúdo em Ti, Al e P. As amostras L e M (Terceira) são as mais ricas em Fe. Pode observar-se que na generalidade todas as amostras apresentam um elevado teor de Si, que condiciona principalmente o valor da PR.

#### 5.1.4.3 – Determinação dos Elementos Menores e em Traço

Assim como no ponto anterior, a determinação dos teores de Ba, Sn, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Pb, As, Zn, W, Cu, Ni, Co, Cr e V na fracção < 0,063 mm das amostras foi efectuada por Fluorescência de Raios X (Quadro 5.4).

Quadro 5.4 – Composição Química das amostras de lama, das ilhas de S. Miguel e Terceira, relativas aos Elementos Menores (ppm).

		Ba	Sn	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Pb	As	Zn	W	Cu	Ni	Co	Cr	V
S. Miguel	8A	146	<5	273	1329	20	133	89	25	97	63	<5	24	9	<5	25	32
	8B	167	13	381	1772	20	220	75	30	152	64	<5	30	9	<5	33	45
	10C	93	5	193	908	26	89	113	15	279	92	14	5	10	<5	46	39
	12D	292	11	287	1345	22	243	107	28	<5	74	<5	83	11	<5	43	40
	16E	682	10	223	1042	22	480	98	16	<5	75	<5	14	10	<5	44	56
	17F	290	17	409	2021	30	304	66	28	39	78	<5	52	10	<5	23	55
	19G	290	19	391	1980	32	223	53	110	<5	8	<5	58	11	<5	28	52
Terceira	I	227	19	185	1457	14	10	<5	16	<5	25	<5	8	14	<5	9	39
	J	290	85	1295	9171	12	20	11	37	<5	<5	21	<5	13	7	27	253
	L	51	<5	61	473	25	47	53	17	<5	294	8	6	25	84	52	269
	M	407	18	181	1522	15	70	36	37	<5	207	6	<5	17	79	67	183

A partir da determinação dos elementos menores e em traço podemos observar que as amostras da ilha de S. Miguel se distinguem pelo conteúdo elevado em Y, Sr, Rb e Cu. As amostras 8A, 8B e 10C apresentam valores mais elevados em As, Ba, Pb e V que para aplicação em Peloterapia pensa-se que não será limitativo visto que as amostras não serão aplicadas directamente sobre a pele. No entanto, para outras aplicações em Geomedicina terá de se ter em conta este factor, e estudar mais cuidadosamente a sua biodisponibilidade e bioacessibilidade.

Nas amostras da ilha Terceira destaca-se a amostra J pelo seu valor em Zr, Nb, V, W e Sn. As amostras L e M (Terceira) têm também valores mais elevados em Zn e Co do que as restantes amostras.

Nota: Os dados bibliográficos disponíveis não apresentam a composição química dos elementos menores e em traço para a amostra VC, razão pela qual esta não é apresentada no quadro 5.4.

#### 5.1.4.4 – Capacidade de Troca Catiónica e Catiões de Troca

A Capacidade de Troca Catiónica foi determinada pelo método do acetato de amónio, utilizando 10 g de amostra da fracção < 0,063 mm.

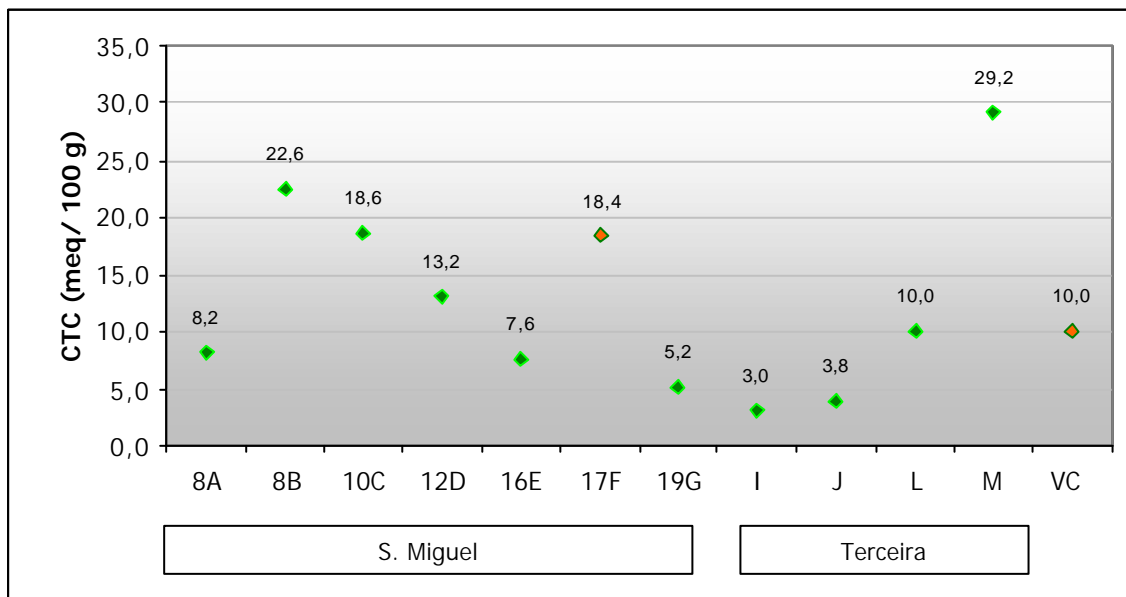


Figura 5.7 – Valores da Capacidades de Troca Catiónica das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.



Na figura 5.7 podemos observar que, exceptuando as amostras 19G, I e J as outras amostras apresentam valores próximos dos valores de referência 17F e VC.

Para além da capacidade de troca catiónica, foram também determinados os catiões de troca ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e Ferro total) através da análise do filtrado por Espectrometria de Absorção Atómica de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 5.5.

**Quadro 5.5 – Valores dos Catiões de Troca para as amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.**

		K	Na	Ca	Mg	Fe
S. Miguel	8A	252	306	110	20	I.d.
	8B	173	166	110	20	I.d.
	10C	887	366	340	50	I.d.
	12D	143	206	170	20	I.d.
	16E	113	216	90	20	I.d.
	17F	381	1132	320	90	I.d.
	19G	85	137	90	10	I.d.
Terceira	I	2	3	2	1	I.d.
	J	2	3	1	0	I.d.
	L	3	6	7	2	I.d.
	M	6	4	25	7	I.d.

Da análise do quadro 5.5 verifica-se a existência de uma grande diferença nas concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  entre as amostras colhidas na ilha de S. Miguel e as amostras colhidas na ilha Terceira. Os teores em Fe apresentam valores abaixo do limite de detecção do método. Aquela diferença estará relacionada, provavelmente com o conteúdo em argila, sulfatos e óxidos/hidróxidos das amostras.

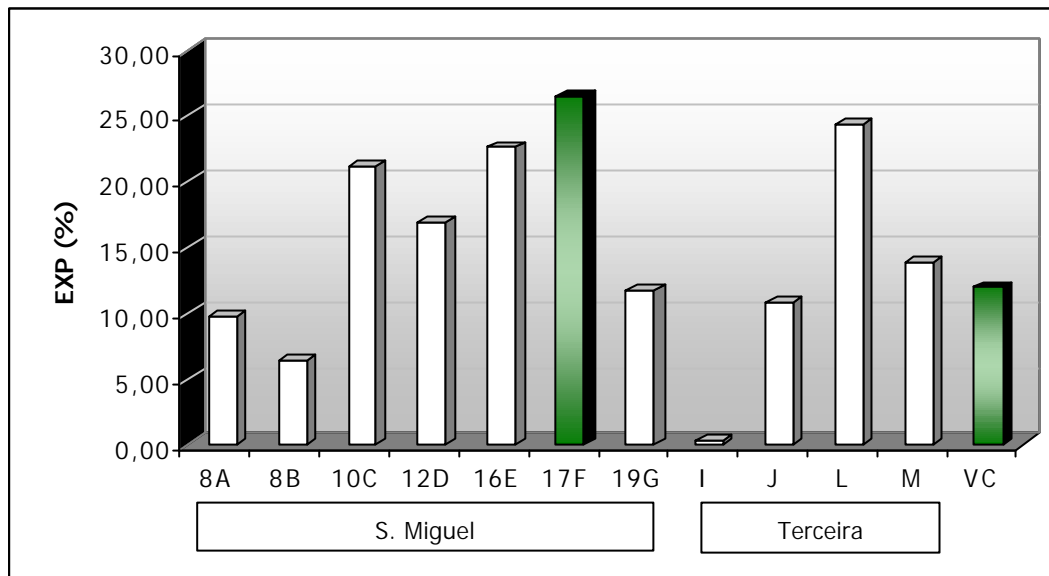
Nota: Os dados bibliográficos disponíveis não apresentam valores para os Catiões de Troca para a amostra VC, razão pela qual esta não é apresentada no quadro 4.6.

### 5.1.5 – Ensaio Tecnológicos

#### 5.1.5.1 – Expansibilidade

A Expansibilidade foi determinada pelo método descrito no Capítulo 4, e os resultados obtidos para a fracção < 0,063 mm são apresentados na figura 5.9. Todos os dados

que podem ser observados na figura 5.9 correspondem às lamas em estudo, exceptuando a amostra VC que corresponde a lama do Centro Termal de Vale dos Cucos (Gomes, 2002).



**Figura 5.8 – Valores da Expansibilidade das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.**

Da análise da figura 5.8 podemos observar que na generalidade as amostras apresentam valores compreendidos entre os valores de referência 17F e VC. Esta propriedade está relacionada com o conteúdo em argila das amostras e é importante na medida em que condiciona a taxa de arrefecimento. Ou seja, o valor da expansibilidade está directamente relacionado com a percentagem de água que a amostra absorve, e esta está indirectamente relacionada com a capacidade de retenção de calor da mesma.

Para além do valor da expansibilidade foram também efectuadas as respectivas curvas de expansibilidade para cada amostra, que podem ser consultadas no Anexo IV.

#### 5.1.5.2 – Calor Específico

Os valores obtidos no ensaio para determinação do Calor Específico nas amostras de lama (< 0,063 mm) são apresentados na figura 5.9. Os gráficos relativos ao Calor Específico podem ser consultadas no Anexo V.





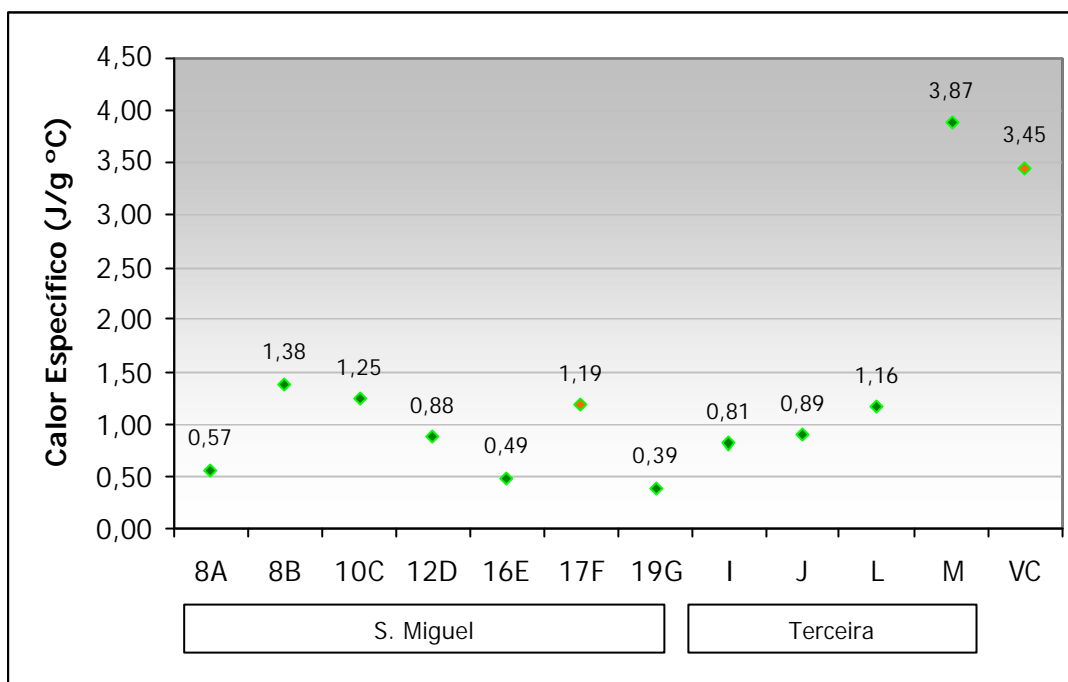


Figura 5.9 – Valores do Calor Específico das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.

Esta propriedade está directamente relacionada com as características térmicas das amostras. O Calor Específico traduz-se na quantidade de calor necessária para que 1 g de amostra aumente a sua temperatura 1 °C, logo este parâmetro pode ser importante para se avaliar o consumo de energia necessário para o aquecimento das lamas.

A partir da análise da figura 5.9 podemos verificar que as lamas utilizadas nos dois Centros Termas do Balneário das Furnas e de Vale dos Cucos são muito diferentes, 1,19 J/g °C e 3,45 J/g °C respectivamente. As amostras estudadas têm na generalidade valores abaixo dos valores de referência. Excepto a amostra M cujo valor é mais elevado.

### 5.1.5.3 – Índice de Plasticidade




Como descrito no Capítulo 4 o Índice de Plasticidade (IP) é o resultado da diferença entre o Limite de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (LP) (Anexo VI). Esta propriedade é importante em Peloterapia na medida em que condiciona a

trabalhabilidade das amostras (Setti & Veniale, 2004). Os resultados dos três parâmetros são apresentados no quadro 5.6.

**Quadro 5.6 – Valores dos Limites de Liquidez e Plasticidade e respectivo Índice de Plasticidade das amostras de lamas das ilhas de S. Miguel e Terceira.**

	<b>Amostra</b>	<b>LL</b>	<b>LP</b>	<b>IP</b>
<b>S. Miguel</b>	<b>8A</b>	39,7	38,4	1,3
	<b>8B</b>	56,6	48,1	8,5
	<b>10C</b>	53,4	42,6	10,8
	<b>12D</b>	51,3	48,4	2,9
	<b>16E</b>	46,1	40,4	5,7
	<b>17F</b>	92,3	54,6	37,7
	<b>19G</b>	54,3	48,4	5,9
<b>Terceira</b>	<b>I</b>	73,2	44,2	29,0
	<b>J</b>	n.d	n.d	n.d
	<b>L</b>	98,4	71,9	26,5
	<b>M</b>	n.d	n.d	n.d
	<b>VC</b>	-	-	8,0

Aplicando a classificação de solos segundo Atterberg (1911),

	$1 < IP < 7$ Fracamente plásticos;
	$7 < IP < 15$ Mediamente plásticos;
	$IP > 15$ Altamente plásticos.

Verificamos que as amostras 8A, 12D, 16E e 19G são amostras fracamente plásticas. As amostras 8B e 10C são mediamente plásticas e as amostras I e L são altamente plásticas. As amostras utilizadas como referência 17F e VC são respectivamente altamente e mediamente plásticas.

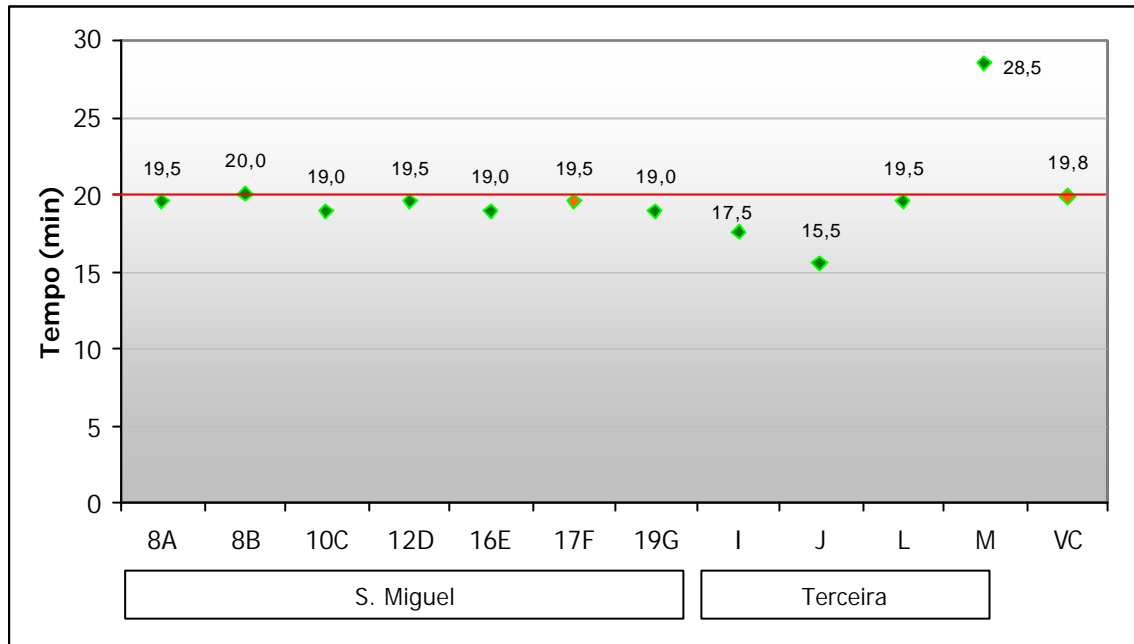
Nota: Os Limites de Consistência das amostras J e M não foram determinados por falta de quantidade suficiente de amostra.

#### 5.1.5.4 – Curvas de Arrefecimento

As Curvas de Arrefecimento foram determinadas pelo método descrito no Capítulo 4. Para que uma lama tenha aplicação em Peloterapia é necessário que esta conserve uma temperatura superior a 30 °C para que o tratamento seja eficaz (Gomes, 2002). Não há uma uniformização nos limites de temperatura utilizados para avaliar este parâmetro. Na bibliografia podemos encontrar vários intervalos de temperatura: 55



°C a 37 °C (Gomes, 2002); 50 °C a 25 °C (Cara, 2002; Veniale, 2004); 55 °C a 30 °C (Reis, 2002). No presente trabalho foi adoptado como intervalo de temperatura 60 °C e 30 °C. Os valores representados na figura 5.10 traduzem o tempo de arrefecimento nesse intervalo de temperatura.



**Figura 5.10 – Valores para os Tempos de Arrefecimento das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.**

Para cada amostra foi traçada uma curva que traduz o arrefecimento da mesma no intervalo de temperatura adoptado (Anexo VII).

É também importante referir que o tempo médio de duração de um tratamento com pelóides é de 20 minutos. Para que um tratamento seja eficaz é muito importante que o pelóide conserve uma temperatura superior à do corpo humano durante a duração do tratamento.

Nota: O valor de referência da amostra VC neste caso, representa o intervalo de temperatura de 55 °C a 30 °C, ou seja, ligeiramente diferente do intervalo adoptado neste trabalho.

Da análise da figura 5.10 podemos verificar que o tempo de arrefecimento médio das amostras em estudo é de 20 minutos, favorável para aplicação em Peloterapia.

Este ensaio é talvez um dos mais importantes na caracterização de lamas/argilas para aplicação em Peloterapia, na medida em nos permite avaliar a utilização efectiva do

pelóide, daí a importância em estabelecer um intervalo de temperatura padrão para a sua avaliação.

#### 5.1.5.5 – Abrasão e Índice de Abrasividade

Em Peloterapia a propriedade da abrasividade não é considerada de maior importância na medida em que a aplicação da lama é normalmente feita através de cataplasmas envoltos em tecido o que impede o contacto da amostra com a pele. No entanto é uma propriedade importante em Geomedicina, quando se trata de lamas para aplicação directa sobre a pele (Setti & Veniale, 2004). No entanto na bibliografia existente, é difícil encontrar valores de referência para a abrasividade no que diz respeito a lamas para aplicação tópica. Neste trabalho tomou-se como referência a amostra 17F (correspondente a Vale das Furnas), visto que o resultado apresentado na bibliografia existente para a amostra de Vale dos Cucos foi obtido utilizando um método diferente e daí os valores não serem relacionáveis.

O método utilizado permite a determinação da abrasão (por desgaste de uma rede metálica previamente pesada, ver Capítulo 4) e o cálculo do índice de abrasividade, os resultados são apresentados no quadro 5.8.

**Quadro 5.7 – Valores da Abrasão e Índice de Abrasividade das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.**

	Amostra	A (mg)	IA (g/m <sup>2</sup> )
S. Miguel	8A	21,9	71,8
	8B	8,4	27,5
	10C	11,1	36,4
	12D	18,4	60,3
	16E	20,8	68,2
	17F	5,3	17,4
	19G	16,0	52,5
Terceira	I	2,5	8,2
	J	8,0	26,2
	L	3,6	11,8
	M	7,2	23,6

Da análise do quadro 5.7 verifica-se que as amostras de lamas da ilha Terceira apresentam valores mais baixos de Índice de Abrasividade e mais aproximados ao valor de referência. As amostras de lama da ilha S. Miguel apresentam valores mais



elevados provavelmente relacionados com a existência de maior percentagem de vidro vulcânico nestas amostras. De qualquer forma este parâmetro teria de ser melhorado se se considerasse a aplicação destas lamelas directamente sobre a pele, uma hipótese seria beneficiar as lamelas com glicerina ou parafina de forma a reduzir a abrasão e consequentemente o índice de abrasividade.

### 5.1.6 – Síntese interpretativa

Após a caracterização das lamelas estudadas foi elaborado um quadro resumo (Quadro 5.8) com as propriedades consideradas relevantes (Setti & Veniale, 2004) para aplicação no campo da Peloterapia.

As propriedades assinaladas, no quadro 5.8, para cada amostra dizem respeito a valores registados para cada amostra e assinala-se a sua conformidade com a média dos valores das duas amostras de referência (17F do Balneário das Furnas e VC de Vale dos Cucos).

Quadro 5.8 – Quadro resumo das principais propriedades das amostras de lama das ilhas de S. Miguel e Terceira.

	S.Miguel						Terceira			
	8A	8B	10C	12D	16E	19G	I	J	L	M
SE (m <sup>2</sup> /g)		✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓
CTC (meq/100g)		✓	✓	✓						✓
Expansibilidade (%)			✓		✓				✓	
Calor Específico (J/g °C)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Índice de Plasticidade		✓	✓				✓		✓	
Taxa de Arrefecimento (min)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓
Índice de Abrasividade (g/m <sup>2</sup> )							✓		✓	

Da análise do quadro anterior observamos que na generalidade todas as amostras se apresentam adequadas para o uso em Peloterapia, no entanto salientamos que as

amostras de lama 8B (Caldeira Barrenta II), 10C (Caldeira junto à Ribeira dos Tambores) da ilha de São Miguel e as amostras I (Furnas do Enxofre) e L (Furnas do Enxofre) da ilha Terceira serão as mais adequadas no campo da Peloterapia.

## 5.2 – Águas

Para uma melhor análise e interpretação dos resultados, as amostras de água foram separadas em dois grandes grupos, um correspondente às amostras de água de nascente e outro às amostras de água das caldeiras.

### 5.2.1 – Parâmetros Físico-Químicos

Os valores de pH, condutividade e temperatura foram determinados *in situ*, sendo de referir que para a amostra 18 o valor da temperatura não foi registado pois a amostra foi colhida no Centro Termal das Furnas à temperatura ambiente (Quadro 5.9).

Quadro 5.9 – Valores de pH, Condutividade e Temperatura das amostras de água da ilha de S. Miguel.

	Amostra	Localização	pH	Cond(mS/cm)	Temp(°C)
Águas de Nascente	1	Água do Azeda do Rebentão	4,6	336	16
	2	Água de Prata	4,8	337	37
	3	Água do Caldeirão	5,6	442	75
	4	Água Santa	6,9	895	90
	5	Água Miguel Henriques	4,9	400	20
	6	Água Dr Dinis	4,6	280	17
	13	Água da Grutinha I/Ernesto	5,8	1349	41
	14	Água da Grutinha II	5,8	1304	45
	15	Água Fria das Quenturas	6,0	1261	58
	17	Águas Sulfurosas do Balneário	7,9	2020	38
Águas de Caldeira	18	Águas Férricas do Balneário	6,9	1305	n.d.
	7	Água da Caldeira Grande	7,8	1958	83
	8	Água Caldeira Barrenta	2,4	1731	79
	9	Água Caldeira Asmodeu	7,3	2320	82
	10	Água da Caldeira junto à Ribeira dos Tambores	2,8	2150	77
	11	Água da Caldeira do Esguicho	6,3	1529	52
	12	Água colhida junto à Água Santa	2,3	2400	80
	16	Água da Caldeira da Lagoa	2,4	1549	70
	19	Água das Caldeiras da Ribeira Grande	2,3	3060	n.d.



É possível verificar que existem diferenças entre os valores obtidos:

- as amostras correspondentes às águas de caldeira apresentam valores de pH mais baixos do que as amostras correspondentes às águas de nascente, facto este que pode ser explicado pelos teores em sulfatos serem muito maiores nas águas de caldeira;
- os valores de condutividade e temperatura são na generalidade mais baixos para as amostras correspondentes às águas de nascente.

Os teores de sódio e potássio foram determinados por Espectrofotometria de Emissão de Chama. Os teores de cálcio e magnésio foram obtidos por Espectrofotometria de Absorção Atómica e os teores de Cloretos, Nitratos e Sulfatos foram obtidos por Cromatografia Iónica (os princípios teóricos destes métodos estão descritos nos pontos 4.3.3.1.3, 4.3.3.2.3 e 4.3.3.2.4 do Capítulo 4, respectivamente).

**Quadro 5.10 – Teores de Ca, Mg, K, Na, Cl, SO<sub>4</sub> e HCO<sub>3</sub> das amostras de água da ilha de S. Miguel.**

	Amostra	Localização	Ca (ppm)	Mg (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)	SO <sub>4</sub> (ppm)	HCO <sub>3</sub> (ppm)
Águas de Nascente	1	Água do Azeda do Rebentão	10	4	25	38	16	28	110
	2	Água de Prata	11	3	24	50	19	51	122
	3	Água do Caldeirão	10	4	22	93	34	1	262
	4	Água Santa	7	1	16	224	82	22	427
	5	Água Miguel Henriques	2	4	32	64	21	42	183
	6	Água Dr Dinis	10	4	25	39	17	1	85
	13	Água da Grutinha I/Ernesto	36	14	42	316	78	1	824
	14	Água da Grutinha II	31	13	37	305	75	1	793
	15	Água Fria das Quenturas	35	14	49	281	65	1	732
	17	Águas Sulfurosas do Balneário	2	0	22	544	280	1	793
Águas de Caldeira	18	Águas Férricas do Balneário	35	14	53	293	65	1	0
	7	Água da Caldeira Grande	2	0	27	548	301	70	689
	8	Água Caldeira Barrenta	31	11	32	82	8	849	0
	9	Água Caldeira Asmodeu	2	0	29	626	273	353	628
	10	Água da Caldeira junto à Ribeira dos Tambores	27	5	89	325	110	733	0
	11	Água da Caldeira do Esquicho	8	2	33	374	166	332	305
	12	Água colhida junto à Água Santa	66	10	45	86	11	786	0
	16	Água da Caldeira da Lagoa	18	7	15	47	12	589	0
	19	Água das Caldeiras da Ribeira Grande	27	8	24	44	16	1022	0

Através da análise do quadro 5.10, podemos observar que todas as amostras apresentam valores mais elevados para o Cálcio do que para o Magnésio.

Para os valores de Sódio e Potássio podemos verificar que todas as amostras apresentam valores mais elevados de Sódio.

As diferenças encontradas entre os dois tipos de águas analisadas são:

- Nenhuma das amostras apresenta teor de Nitratos;
- As amostras de água de nascente apresentam uma dominância do parâmetro de bicarbonatos;
- As águas de caldeira apresentam teores mais elevados de sulfatos e alguns casos de bicarbonatos;
- Os teores de cloretos são significativamente mais elevados nas águas de caldeira.

Foram elaborados os diagramas de Piper para classificação das fácies hidrogeoquímicas (Figura 5.11) para as águas de nascente e águas de caldeira separadamente de forma a tornar mais fácil a interpretação.

As amostras de água amostradas também foram classificadas segundo o diagrama triangular  $\text{Cl}^- \text{SO}_4\text{-HCO}_3^-$  (Giggenbach, 1988 in Cruz, 2004), para classificação de águas geotermiais (Figura 5.14) .

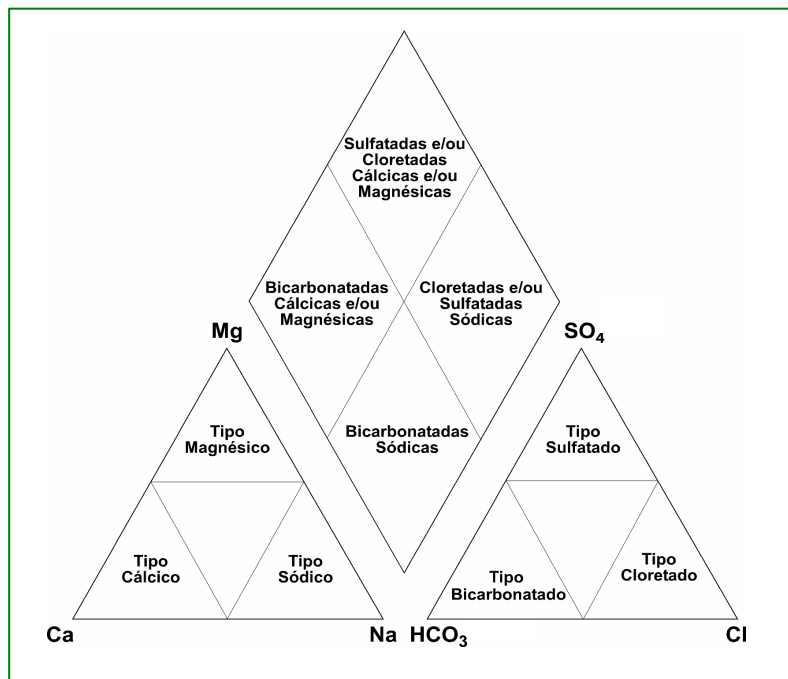


Figura 5.11 – Diagrama de Piper para classificação de fácies hidrogeoquímicas.





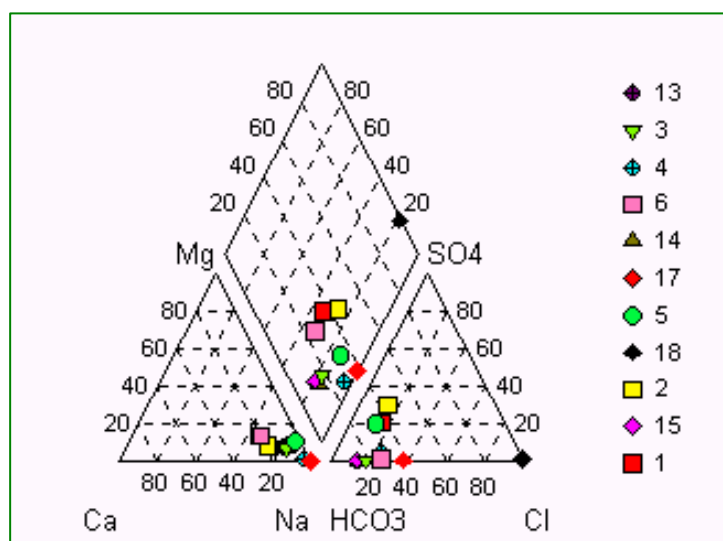


Figura 5.12 - Diagrama de Piper para classificação das fácies hidrogeológicas referentes às águas de nascente.

A fácies hidrogeológica dominante das águas de nascente é bicarbonatada sódica, excepto a amostra 18 que é predominantemente cloretada sódica (Figura 5.12).

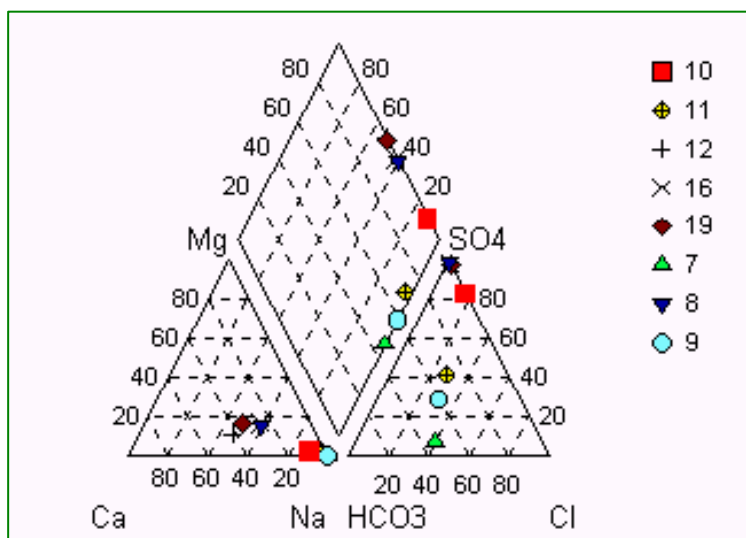


Figura 5.13 - Diagrama de Piper para classificação das fácies hidrogeológicas referentes às águas de caldeira.

A fácies dominante das águas de caldeira é cloretada sulfatada sódica, excepto para as amostras 19 que é predominantemente sulfatada sódica e a amostra 7 que é bicarbonatada sódica (Figura 5.13).

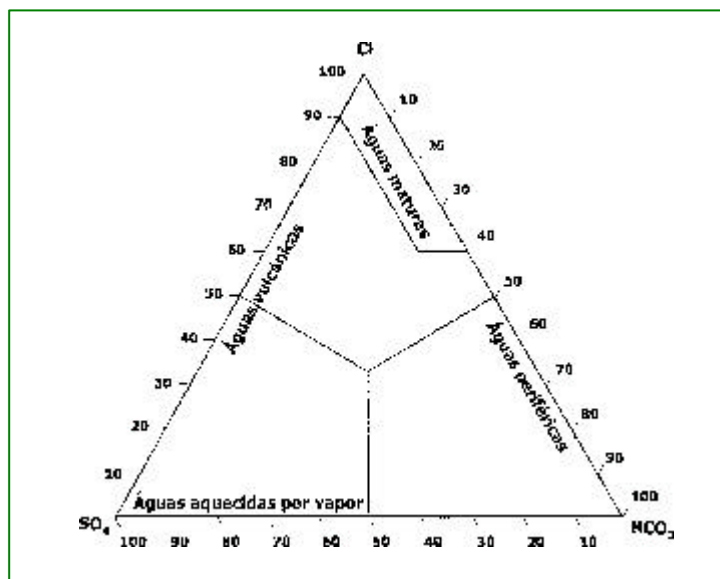


Figura 5.14 – Diagrama triangular Cl- SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (Giggenbach, 1988).

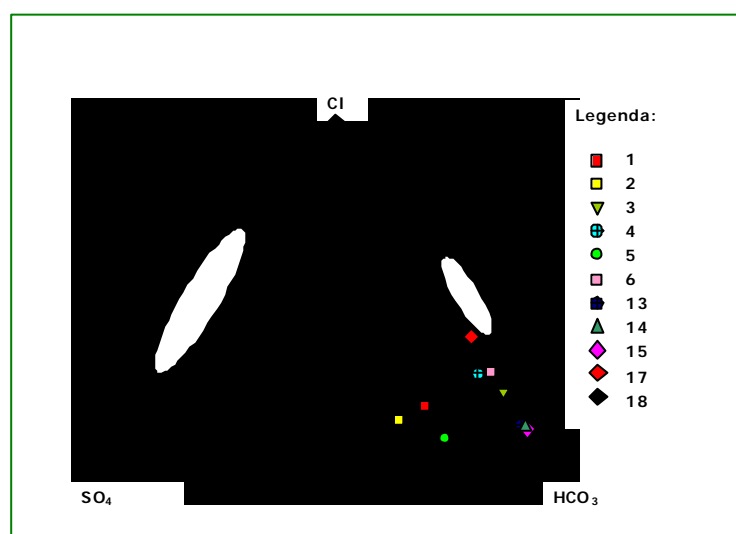


Figura 5.15 - Classificação triangular para águas de nascente.

A representação da composição química das águas amostradas no diagrama ternário Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> proposto por Giggenbach (1988), evidencia que a maioria das amostras de águas de nascente é projectada da área do gráfico correspondente às águas periféricas (Figura 5.15), ricas em bicarbonato. A amostra 18 é projectada na área correspondente às águas maduras.



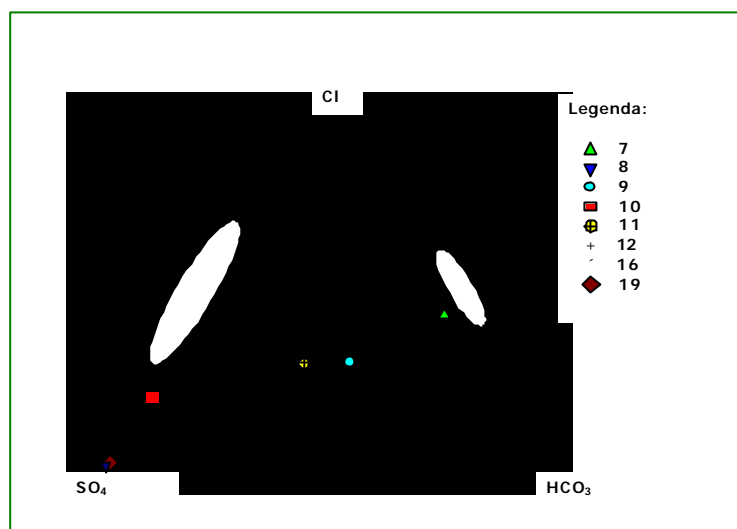


Figura 5.16 - Classificação triangular para águas de caldeiras.

Quanto à representação da composição química das amostras de águas de caldeira podemos observar que a maioria é projectada na área do gráfico correspondente às águas aquecidas por vapor (Figura 5.16), ricas em sulfato. A composição química das amostras 7 e 9 é projectada na área correspondente a águas periféricas, ricas em bicarbonatos.

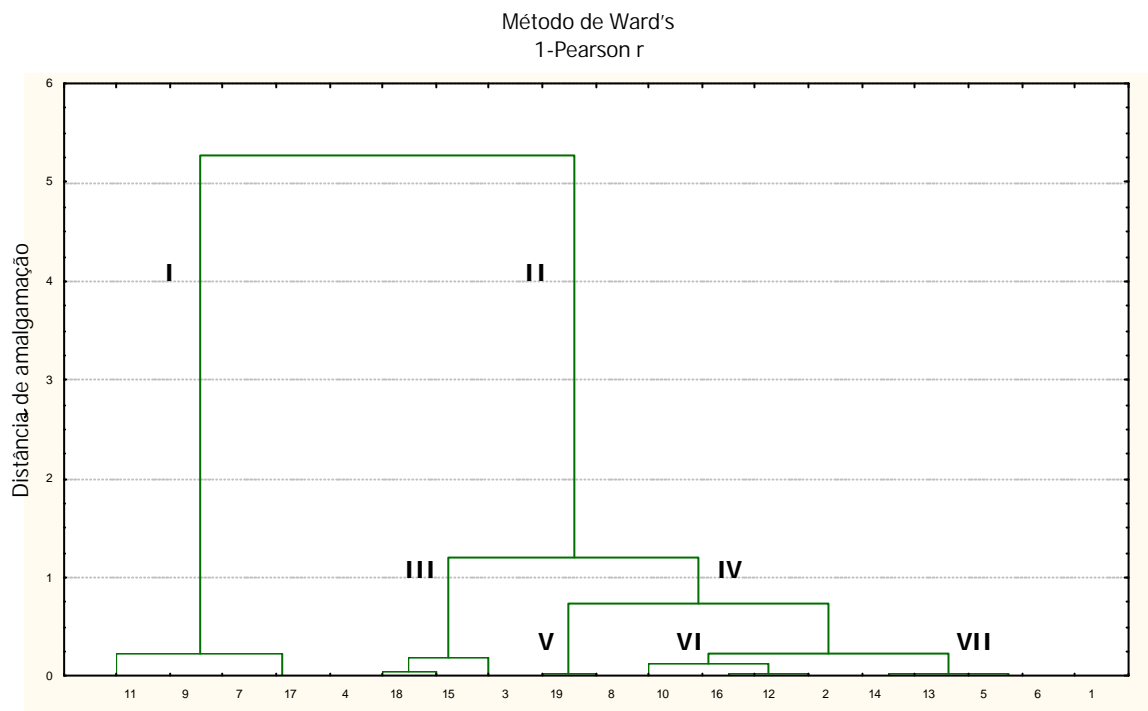
### 5.2.2 – Elementos Vestigiais e Terras Raras

As amostras de águas foram analisadas para determinação de 26 elementos vestigiais (Al, As, B, Ba, Be, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Si, Sr, Ti, U, V, W, Zn e Zr) e 22 terras raras (Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tl, Tm, Y e Yb) por ICP-MS, descrito no Capítulo 4 no ponto 4.3.3.2.6.

Dos elementos referidos não foram incluídos no estudo estatístico os teores de V e Zn por se encontrarem abaixo dos limites de detecção (Anexo I). Todos os restantes teores de elementos vestigiais e terras raras são apresentados no quadro 5.11 e 5.12 respectivamente.







**Figura 5.17 – Dendrograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “clusters analysis” aos teores obtidos para os elementos vestigiais.**

Na análise grupal dos dados foi utilizado o método de Ward's tomando como medida o coeficiente de correlação de Pearson. A escala apresentada mostra o afastamento ou proximidade entre as variáveis. A opção pelo método referido prende-se principalmente com o facto de explicar graficamente melhor as associações.

Os resultados da aplicação deste método (Figura 5.17) poderão sugerir que:

O grupo I (correspondente às amostras 4, 7, 9, 11 e 17) está relacionado com teores mais elevados em As, B, W, Sb e Li. Corresponde também ao grupo das águas bicarbonatadas, com pH mais elevado (cerca de 7) e temperaturas mais elevadas também.

O grupo II (correspondente às amostras 1, 2, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 16 e 19) destaca-se pelos teores muito baixos de Sb em relação ao grupo I.

O grupo III (correspondente às amostras 3, 15 e 18) caracteriza-se pelo baixo teor em W e menores teores de B em relação ao grupo I e apresenta valores de pH de cerca de 6.

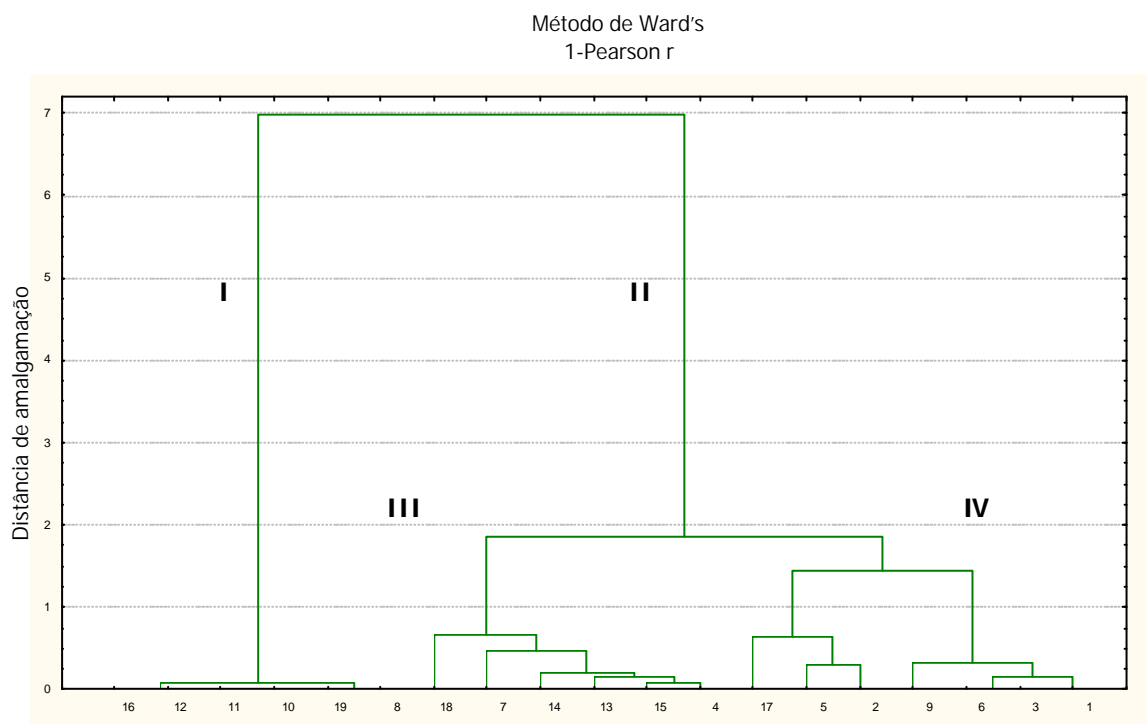


O grupo IV (formado pelas amostras 1, 2, 5, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 16 e 19) é caracterizado pelos teores de B muito baixos relativamente aos grupos anteriores.

O grupo V (amostras 8 e 19) distingue-se do grupo VI e VII pelos teores mais elevados em Al e Fe.

O grupo VI (formado pelas amostras 2, 10, 12 e 16) distingue-se do grupo VII pelos teores elevados em Al, Fe e Ba; ausência de W. Este grupo de amostras apresenta também valores de pH muito baixos (cerca de 2).

O grupo VII (correspondente às amostras 1, 5, 6, 13 e 14) apresenta teores elevados em Fe, valores baixos em As e Al, apresenta também valores de pH na ordem dos 5.



**Figura 5.18 – Dendrograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “clusters analysis” aos teores obtidos para as terras raras.**

Os resultados da aplicação da classificação hierárquica aos teores obtidos para as terras raras (Figura 5.18) poderão sugerir que:

O grupo I (correspondente às amostras 8, 10, 11, 12, 16 e 19) distingue-se do grupo II pelos teores mais elevados de Ce, Dy, Gd, La, Nd, Pr, Sn, Y e Yb; e por teores

elevados de Er, Eu, Ho, Lu, Tb, Th e Tm. O grupo I apresenta também pH muito baixo (cerca de 2).

O grupo III (correspondente às amostras 4, 7, 13, 14, 15 e 18) difere do grupo IV (amostras 1, 2, 3, 5, 6, 9 e 17) pela reduzida presença de Yb e ausência de Nd.

Da análise do dendograma obtido para as terras raras podemos concluir que:

O grupo I diz respeito às amostras correspondentes a água de caldeiras com lama.

O grupo II representa um conjunto de amostras de água de nascente com carácter bicarbonatado sódico e uma amostra de água de caldeira (amostra 7 correspondente à água da Caldeira Grande que não apresenta lama, pois a amostra de água foi colhida à superfície) também com carácter bicarbonatado sódico.

O grupo IV representa um conjunto de amostras de água de nascente com carácter sódico e uma amostra de água de caldeira (amostra 9 da Caldeira do Asmodeu, que não apresenta lama) também de carácter sódico.



Quadro 5.11 – Teores de Elementos Vestigiais das amostras de água da ilha de S. Miguel.

	No.	Localização	Ce (ppb)	Cs (ppb)	Dy (ppb)	Er (ppb)	Eu (ppb)	Ga (ppb)	Gd (ppb)	Ge (ppb)	Ho (ppb)	In (ppb)	La (ppb)	Lu (ppb)	Nd (ppb)	Pr (ppb)	Sc (ppb)	Sm (ppb)	Tb (ppb)	Th (ppb)	Ti (ppb)	Tm (ppb)	Y (ppb)	Yb (ppb)
Águas de Nascente	1	Água do Azeda do Rebentão	0.15	0.03	0.02	0.02	0.005	0.0025	0.02	0.06	0.01	0.005	0.08	0.005	0.11	0.02	11.44	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.2	0.02
	2	Água de Prata	2.2	0.09	0.15	0.08	0.02	0.2	0.16	0.24	0.03	0.005	0.42	0.01	1.24	0.29	12.66	0.22	0.03	0.0025	0.005	0.01	0.91	0.08
	3	Água do Caldeirão	0.24	0.87	0.02	0.01	0.005	0.3	0.02	4.62	0.005	0.005	0.14	0.005	0.12	0.02	18.5	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.11	0.01
	4	Água Santa	0.1	0.74	0.005	0.005	0.005	0.5	0.005	16.26	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05	0.01	25.47	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.05	0.005
	5	Água Miguel Henriques	0.94	0.05	0.08	0.05	0.005	0.1	0.07	0.24	0.02	0.005	0.47	0.01	0.53	0.13	11.63	0.1	0.01	0.0025	0.005	0.01	0.62	0.05
	6	Água Dr Dinis	0.16	0.03	0.03	0.02	0.005	0.1	0.02	0.12	0.005	0.005	0.1	0.005	0.12	0.02	11.47	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.21	0.02
	13	Água da Grutinha I/Ernesto	0.04	0.2	0.005	0.005	0.005	0.1	0.005	2.09	0.005	0.005	0.02	0.005	0.02	0.01	17.58	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.01	0.005
	14	Água da Grutinha II	0.01	0.18	0.005	0.005	0.005	0.1	0.005	1.82	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	17.78	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.02	0.005
	15	Água Fria das Quenturas	0.01	0.25	0.005	0.005	0.005	0.1	0.005	4.16	0.005	0.005	0.005	0.005	0.01	0.005	23.2	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.01	0.005
	17	Águas Sulfurosas do Balneário	0.03	2.11	0.01	0.01	0.01	9.2	0.005	46.64	0.01	0.005	0.005	0.01	0.02	0.01	32.37	0.0025	0.01	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.01
	18	Águas Féricas do Balneário	0.005	0.27	0.005	0.005	0.005	0.0025	0.005	4.28	0.005	0.005	0.01	0.005	0.005	0.005	21.97	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.005	0.01
Águas de Caldeira	7	Água da Caldeira Grande	0.02	2.28	0.005	0.005	0.005	12.92	0.005	50.27	0.005	0.005	0.005	0.005	0.01	0.005	388	0.0025	0.005	0.0025	0.01	0.005	0.01	0.005
	8	Água Caldeira Barrenta	48.04	0.53	11.89	5.94	1.67	0.84	12.07	1.29	2.19	0.2	13	0.84	62	10.78	31	15.51	2.42	4.11	0.31	0.91	58.23	5.65
	9	Água Caldeira Asmodeu	0.38	2.45	0.02	0.01	0.005	11.64	0.005	43.97	0.01	0.005	0.2	0.005	0.2	0.05	31	0.0025	0.005	0.0025	0.005	0.005	0.13	0.01
	10	Água da Caldeira junto à Ribeira dos Tambores	22.37	0.47	3.81	2.1	0.33	0.37	3.65	9.28	0.74	0.04	10	0.29	18	3.8	38	4.23	0.78	0.33	0.15	0.31	22.63	1.89
	11	Água da Caldeira do Esquicho	15.55	0.85	1.7	0.83	0.3	3.63	1.69	30.7	0.31	0.005	5	0.11	13	2.85	31	2.39	0.34	0.4	0.03	0.13	9.01	0.77
	12	Água colhida junto à Água Santa	39.51	0.5	5.36	2.72	0.98	0.47	5.61	2.3	0.98	0.01	15	0.38	34	7.42	34	7.54	1.17	1.21	0.03	0.41	28.44	2.51
	16	Água da Caldeira da Lagoa	38.93	1.71	3.4	1.76	0.56	0.59	3.57	0.86	0.65	0.03	19	0.25	26	6.28	16	5.06	0.72	0.97	0.1	0.26	17.89	1.58
	19	Água das Caldeiras da Ribeira Grande	81.41	0.24	6.76	3.12	1.23	3.56	8.2	0.88	1.19	0.03	28	0.4	61	13.28	21	12.53	1.59	1.68	0.05	0.45	32.58	2.67

Quadro 5.12 – Teores de Terras Raras das amostras de água da ilha de S. Miguel.

	No.	Localização	Al (ppb)	As (ppb)	B (ppb)	Ba (ppb)	Be (ppb)	Br (ppb)	Co (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Fe (ppb)	Li (ppb)	Mn (ppb)	Mo (ppb)	Nb (ppb)	Ni (ppb)	P (ppb)	Rb (ppb)	Sb (ppb)	Si (ppm)	Sr (ppb)	Ti (ppb)	U (ppb)	W (ppb)	Zn (ppb)
Águas de Nascente	1	Água do Azeda do Rebentão	796	1	10	0.73	1.89	55	0.02	2	1	6020	8	704	1	0.36	0.4	193	45	0.0025	59	28	5	0.0025	0.05	15
	2	Água de Prata	1223	1	25	2.36	2.64	55	0.2	1	2	3157	14	998	3	0.19	0.5	197	51	0.0025	67	28	13	0.0025	0.1	9
	3	Água do Caldeirão	171	58	1289	1.31	2.2	87	0	2	4	1106	47	1021	0.2	0.02	0.7	316	71	0.36	94	25	11	0.0025	1.4	5
	4	Água Santa	73	322	4886	2.86	0.59	192	0	0.25	5	53	129	114	2	0.08	0.1	105	117	6.83	129	14	13	0.0025	19.7	2
	5	Água Miguel Henriques	699	3	10	1.12	3.31	56	0.7	2	3	6472	17	1022	11	0.81	2	136	53	0.0025	58	28	5	0.0025	0.3	17
	6	Água Dr Dinis	943	3	10	1.15	2.45	61	0.1	1	2	7161	8	708	2	0.19	0.1	260	37	0.0025	57	27	5	0.0025	0.1	17
	13	Água da Grutinha I/Ernesto	82	64	503	1.01	10.27	205	0.01	6	4	4358	267	717	20	2.15	0.1	286	103	0.0025	86	73	10	0.0025	0.7	0.25
	14	Água da Grutinha II	104	62	519	1.03	8.93	195	0.01	1	5	6142	247	929	24	1.96	0.1	298	100	0.0025	86	64	5	0.0025	0.8	0.25
	15	Água Fria das Quenturas	4	22	902	1.21	7.05	179	0.01	2	4	1741	217	447	3	0.41	0.1	285	118	0.0025	111	67	12	0.0025	2.5	0.25
	17	Águas Sulfurosas do Balneáric	110	1786	18101	0.32	2.59	582	0.01	1	6	49	426	18	14	0.03	0.1	10	191	58.57	163	25	16	0.0025	77.1	0.25
	18	Águas Féricas do Balneáric	9	31	950	0.42	5.49	182	0.01	1	4	990	245	173	2	0.18	0.1	236	123	0.4	107	65	12	0.0025	2.7	0.25
Águas de Caldeira	7	Água da Caldeira Grande	130	1907	16198	1.00	4	579	0.02	0.5	7	39	336	24	13	0.05	1	10	192	61	194	25	23	0.0025	63	2
	8	Água Caldeira Barrenta	37356	120	10	0.6	8	19	65	4	163	39835	77	2649	2	1.16	127	30	175	10	163	7	30	6	0.4	366
	9	Água Caldeira Asmodeu	335	1558	14741	1.00	3	542	0.01	0.25	8	150	402	28	13	0.21	1	57	190	52	172	20	21	0.0025	67	1
	10	Água da Caldeira junto à Ribeira dos Tambores	6029	268	7601	7.00	9	256	2	0.25	5	17452	113	3975	1	0.47	4	147	328	1	199	24	29	2	0.3	224
	11	Água da Caldeira do Esquicho	5138	619	10253	5.00	2	372	0.4	2	6	3307	247	540	7	0.14	2	261	203	16	169	26	22	0.3	19	20
	12	Água colhida junto à Água Santa	6707	3	106	10.00	5	24	1	4	11	17170	64	2518	1	0.21	2	52	210	1	181	31	25	1.2	0.2	102
	16	Água da Caldeira da Lagoa	8273	4	104	29.00	3	39	4	2	7	15563	25	879	1	0.15	9	150	84	1	79	73	28	2	0.05	98
	19	Água das Caldeiras da Ribeira Grande	34153	0.5	10	13.00	4	55	3	5	38	23080	23	971	1	0.38	5	208	105	0.0025	109	35	39	2.5	0.2	144

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTO

Este trabalho tem como objectivo principal a avaliação das propriedades físicas e químicas de lamas e águas termais relevantes para a utilização em Peloterapia. Assim podem ser esboçadas algumas conclusões que, em última análise, podemos considerar como parciais, pelo facto de muitas outras ficarem em aberto.

Para o efeito foram amostradas lamas e águas colhidas na ilha de São Miguel e lamas da ilha Terceira, nos Açores. Foram colhidas no total 30 amostras que correspondem a lamas de caldeiras, águas de nascente e águas de caldeiras.

Dos resultados obtidos para as lamas de caldeira salienta-se:

- As amostras de lamas são granulometricamente muito finas tendo elevadas percentagens de fracção  $< 0.063$  mm e  $< 0.002$  mm, com valores de Superfície Específica semelhantes aos valores de referência;
- Mineralogicamente, as amostras de lama são essencialmente constituídas por alunite, feldspatos, quartzo e aluminossilicatos amorfos, acompanhados por anidrite e pirite como minerais acessórios. A fracção argilosa é caracterizada por caulinite, esmectite e ilite-esmectite. As amostras apresentam também vidro vulcânico amorfo;
- Quimicamente, as amostras apresentam valores concordantes com as amostras de referência, embora apresentem valores de pH mais baixos que os valores de referência o que pode condicionar a utilização das mesmas fora do campo da Peloterapia.
- Os valores obtidos para o Calor Específico e Curvas de Arrefecimento, parâmetros de grande importância em Peloterapia, indicam que todas as amostras são adequadas para aplicação em Peloterapia. Os valores obtidos para os ensaios tecnológicos Expansibilidade, Índice de Plasticidade e Abrasão indicam que algumas amostras de lama devem ser beneficiadas para aplicação fora do âmbito da Peloterapia;
- Algumas amostras de lama apresentam teores elevados em arsénio, bário, chumbo e vanádio. Pensamos que este factor não será limitativo para aplicação em Peloterapia, visto que as amostras não serão aplicadas directamente sobre a pele. No entanto, para outras aplicações em Geomedicina, que impliquem o

contacto dérmico, terá de se ter em conta este factor e estudar mais cuidadosamente a sua biodisponibilidade e bioacessibilidade.

No que diz respeito às amostras de água podemos à partida fazer uma clara distinção de dois grupos: um que diz respeito às águas de nascente, sem lama e outro que diz respeito às águas de caldeira, com lama; assim salientamos que:

As amostras de água de nascente:

- foram classificadas como sendo do tipo bicarbonatado sódico e cloretado, apresentando na generalidade carácter ácido;
- apresentam, na generalidade, pH ácido (4,6 – 7,9);
- apresentam temperatura menos elevada (16 – 58 °C);
- registam maiores concentrações de bicarbonato (85 – 824 ppm), sódio (38 – 544 ppm) e fósforo (10 – 316 ppb);
- contêm concentrações de sílica ligeiramente inferiores (57 – 163 ppm) às registadas nas águas de caldeira;
- apresentam menores concentrações de espécies derivadas de gás vulcânico como cloretos (16 - 280 ppm) e sulfatos (1 – 51 ppm);
- apresentam concentrações de terras raras menores.

As amostras de água de caldeira:

- foram classificadas como sendo do tipo cloretado sulfatado sódico, com carácter predominantemente ácido;
- apresentam, na generalidade, pH mais ácido do que as águas de nascente (2,3 – 6,3);
- apresentam temperatura mais elevada (52 – 80 °C);
- registam teores mais elevados em alumínio (5138 – 37356 ppb), ferro (3307 – 39835 ppb), manganês (540 – 3975 ppb), arsénio (0,5 – 619 ppb) e zinco (20 – 366 ppb);
- contêm concentrações de sílica ligeiramente superiores (79 – 199 ppb) quando comparadas com as águas de nascente;
- apresentam concentrações de espécies derivadas de gás vulcânico como cloretos e sulfatos a variar irregularmente. No entanto, os valores registados para os sulfatos são significativamente superiores face aos registados para as águas de nascente (332 – 1020 ppm);



- apresentam concentrações de terras raras mais elevadas.

Estas diferenças foram estabelecidas retirando do grupo das caldeiras as amostras 7 (água da Caldeira Grande) e 9 (água da Caldeira do Asmodeu) cuja água não apresentava lama. Aliás, as características destas águas são semelhantes às águas de nascente estudadas, mas com a particularidade de serem águas quentes.

As diferenças registadas devem-se à interface lama/água que influencia as características das águas de caldeira.

O estudo permitiu concluir que as lamas e águas, devido à sua composição química e física, têm boas potencialidades para a aplicação em Peloterapia.

Considerando este estudo uma primeira abordagem à caracterização da aplicação das lamas e águas termais dos Açores em Peloterapia, propomos para trabalhos futuros:

- ✚ Caracterizar as fontes geogénicas das lamas e águas e sua interacção, bem como estudar detalhadamente a mineralogia das lamas recorrendo a Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM).
- ✚ Investigar o efeito da maturação das lamas, utilizando águas termais, no melhoramento de certas propriedades, nomeadamente: Granulometria, Capacidade de Troca Catiónica, Taxa de Arrefecimento, Expansibilidade, Plasticidade e Abrasão. Consequentemente, estudar a possível formação de novos minerais.
- ✚ Estudar formas de melhorar certas propriedades como a Plasticidade, Expansibilidade e Abrasão através da beneficiação das lamas com, por exemplo, parafina ou glicerina.
- ✚ Avaliar a biodisponibilidade e bioacessibilidade de elementos As, Ba, Pb e V para definir a sua aplicabilidade em Geomedicina.

Em última análise, e devido à escassez de estudos similares, poderia este trabalho servir de base para estudos futuros que visem a normalização dos procedimentos a adoptar na avaliação das características de lamas para aplicação em Peloterapia.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrade, A. I. A (1990)** – Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. Geociências, Revista da Universidade de Aveiro, 5 (2), pág. 91 – 118.
- Batista, A. C. (1992)** – Tratamento de dados geoquímicos da região do Fundão. Análise comparativa de métodos geomatemáticos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 164 p.
- Brindley G. M & Brown G. (1980)** – Crystal Structures of Clay Minerals and their X – Ray Identification. Mineralogical Society, Monograph no.5, London, 485 p.
- Cara, S.; Carcangiu, G.; Palomba, M.; Tamanini, M. (2000a)** - The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). Appl. Clay Sci. 16, 117-124.
- Costa, J. B. (1991)** – Caracterização e constituição de um solo. Fundação Calouste Gulbenkian, 527 p.
- Cruz, J. V. (2004)** – Ensaio Sobre a Água Subterrânea nos Açores – História, Ocorrência e Qualidade. Secretaria regional do Ambiente e Direcção Regional do Ordenamento do Território e dos Recursos Hídricos, 288 p.
- Davis, C. (1986)** – Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2 ed., 646 p.
- Ferraz, Eduardo J. M. O. (2004)** – Caulinos de Alvarães: propriedades e aplicações cerâmica. Dissertação de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 392 p.
- Forjaz, V. H. L. (1994)** – Geologia Económica e Aplicada da Ilha de S. Miguel (Açores): Recursos Vulcano-geotérmicos. Dissertação de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, 599 p.
- Forjaz, V. H. L. (2002)** – Guia Geológico do Vulcão das Sete Cidades. Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, 37 p.
- Gomes, C. S. F. (1979)** – Raios X no estudo de minerais. Universidade de Aveiro, 216 p.

**Gomes, C. S. F. (1988)** – Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, 457 p.

**Gomes, C.; Silva, J.; Rocha, F.; Silva, E.; Patinha, C.; Forjaz, V.; Terroso, D. (2003)** - Benefits of Mud/Clay and Thermal Spring Water in the human health. Environment 2010: Situation and Perspectives for the European Union, Porto, Portugal. Livro de resumos Convegno Argille Curative, Salice Terme (1996), 145 p.

**Neubold, H. B.; Sennett, P.; Morris, H. H. (1982)** – Abrasiveness of pigments and extenders. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Journal, Dec, 90 –93.

**Oliveira, T. I. F. (1997)** – Capacidade de Troca Catiónica no Cretácico de Aveiro e sua influência no quimismo da água. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 132 p.

**Reis, E. (1997)** – Estatística Multivariada Aplicada. Edições Sílabo. 343 p.

**Senna Freitas, B.J. (1845)** – Uma viagem ao valle das Furnas na ilha de S.Miguel. Imprensa Nacional, Lisboa, 103 p.

**Setti, M.; Veniale, F. (2004)** – Healing Clays: Need of Certification for Suitable Uses. International Congress of Applied Mineralogy, São Paulo, Brasil.

**Silva, João B. P. (2002)** – Areia de praia da ilha do Porto Santo: geologia, génese, dinâmica e propriedades medicinais. Dissertação de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 276 p.

**Silva, João B. P. (2003)** – Areia de praia da Ilha do Porto Santo, Madeira Rochas – Divulgações Científicas e Culturais, 344 p.

**Sokal, R. & Sneath, P. (1963)** – Principles of numerical taxonomy, Ed. W.H. Freeman.(in Reis, E. (1997) – Estatística Multivariada Aplicada. Edições Sílabo. 343 p.)

**Swan, A.R.H. & Sandilands, M. (1995)** – Introduction to Geological Data Analysis. Blackwell Science. 446 p.

**Terroso, D.; Gomes, C.; Rocha, F.; Forjaz, V.; Silva, E.; Patinha, C.; Gomes, V. (2003)** - Muds deposited by fumaroles in Vale das Furnas, S. Miguel island, Azores archipelago: properties relevant for their use in mudtherapy. *Euroclay 2003 Abstracts Book*, Modena (Italy): 269-270.

**Thorez, J. (1976)** – Practical identification of clay minerals. Ed. G. Lelotte, Belgique, 90 p.

**Velde, B. (1992)** – Introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman & Hall, London, 198 p.

**Velho, J. L. (1993)** – Caracterização, beneficiação e avaliação de caulinos portugueses para a indústria do papel. Dissertação de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 364 p.

**Velho, J.; Gomes, C.; Romariz, C. (1998)** – Minerais Industriais, Gráfica de Coimbra, 591 p.

**Veniale, F.; Barberis, E.; Carcangiu, G.; Morandi, N.; Setti, M.; Tamanini, M.; Tessier, D. (2004)** - Formulation of muds for pelotherapy: effects of «maturation» by different mineral waters. Appl. Clay Sci. 25, 135-148.

**Zbyszewski, G.; Ferreira, O.V. (1959)** – Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia explicativa da folha A da ilha de São Miguel (Açores), 22 p.

**Zbyszewski, G.; D'Almeida, F.M.; Ferreira, O.V. (1958)** – Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia explicativa da folha B da ilha de São Miguel (Açores), 37 p.

**Zbyszewski, G.; Medeiros, A.C.; Ferreira, O.V. (1971)** – Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia explicativa da ilha Terceira (Açores), 43 p.



ANEXO I



**ICP – MS**  
**Grupo 2C – Águas Naturais**  
**Limites de Detecção**

Elemento	ICP-MS Standard	ICP-MS Detalhada
Ag	5 ppb	0.05 ppb
Al	0.1 ppm	1 ppb
As	30 ppb	0.5 ppb
Au		0.05 ppb
B	20 ppb	5 ppb
Ba	20 ppb	0.05 ppb
Be	2 ppb	0.05 ppb
Bi	20 ppb	0.05 ppb
Br		5 ppb
Ca	0.1 ppm	50 ppb
Cd	2 ppb	0.05 ppb
Ce	30 ppb	0.01 ppb
Cl		1 ppm
Co	5 ppb	0.02 ppb
Cr	20 ppb	0.5 ppb
Cs		0.01 ppb
Cu	2 ppb	0.1 ppb
Dy		0.01 ppb
Er		0.01 ppb
Eu		0.01 ppb
Fe	0.01 ppm	10 ppb
Ga		0.05 ppb
Gd		0.01 ppb
Ge		0.05 ppb
Hf		0.02 ppb
Hg		0.1 ppb
Ho		0.01 ppb
In		0.01 ppb
Ir		0.05 ppb
K	0.1 ppm	50 ppb
La		0.01 ppb
Li	0.05 ppm	0.1 ppb
Lu		0.01 ppb
Mg	0.1 ppm	50 ppb
Mn	0.01 ppm	0.05 ppb
Mo	5 ppb	0.1 ppb

Elemento	ICP-MS Standard	ICP-MS Detalhada
Na	0.1 ppm	50 ppb
Nb		0.01 ppb
Nd		0.01 ppb
Ni	5 ppb	0.2 ppb
Os		0.05 ppb
P	0.02 ppm	20 ppb
Pb	10 ppb	0.1 ppb
Pd		0.2 ppb
Pr		0.01 ppb
Pt		0.01 ppb
Rb		0.01 ppb
Re		0.01 ppb
Rh		0.01 ppb
Ru		0.05 ppb
S	1 ppm	1 ppm
Sb	10 ppb	0.05 ppb
Sc		1 ppb
Se	20 ppb	0.5 ppb
Si	0.02 ppm	1 ppb
Sm		0.02 ppb
Sn		0.05 ppb
Sr		0.01 ppb
Ta		0.02 ppb
Tb		0.01 ppb
Te	10 ppb	0.05 ppb
Th		0.05 ppb
Ti	10 ppb	10 ppb
Tl	10 ppb	0.01 ppb
Tm		0.01 ppb
U	0.05 ppm	0.02 ppb
V	10 ppb	0.2 ppb
W	10 ppb	0.02 ppb
Y		0.01 ppb
Yb		0.01 ppb
Zn	5 ppb	0.5 ppb
Zr		0.02 ppb

ANEXO II

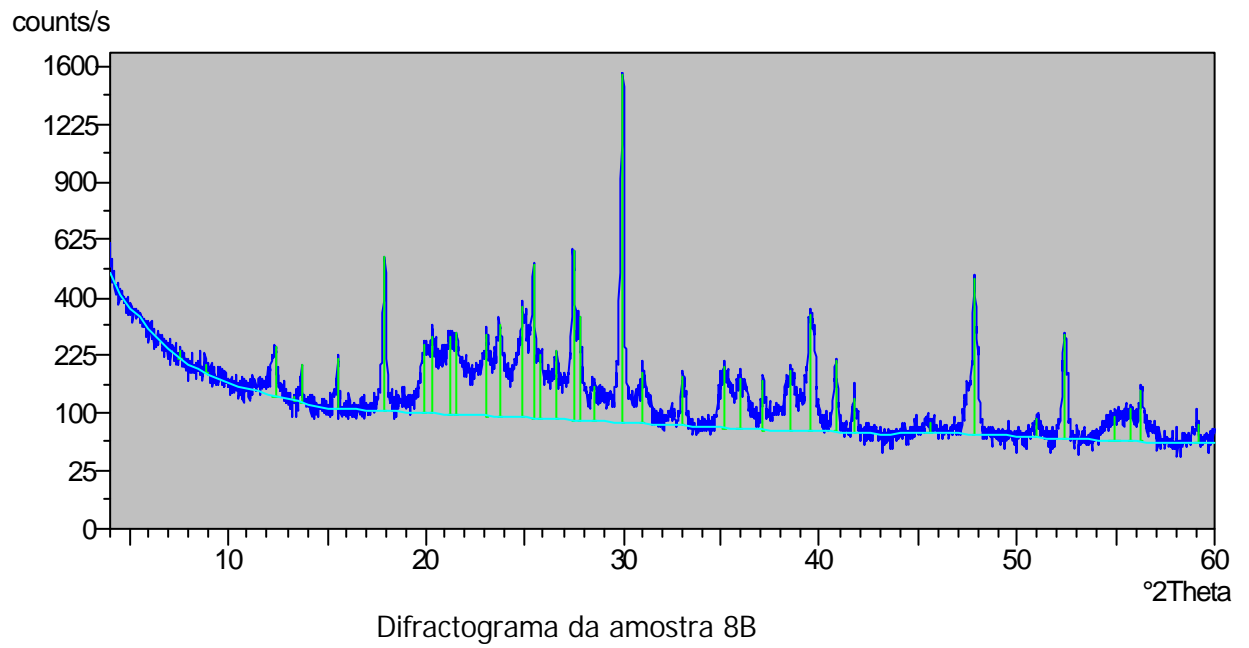
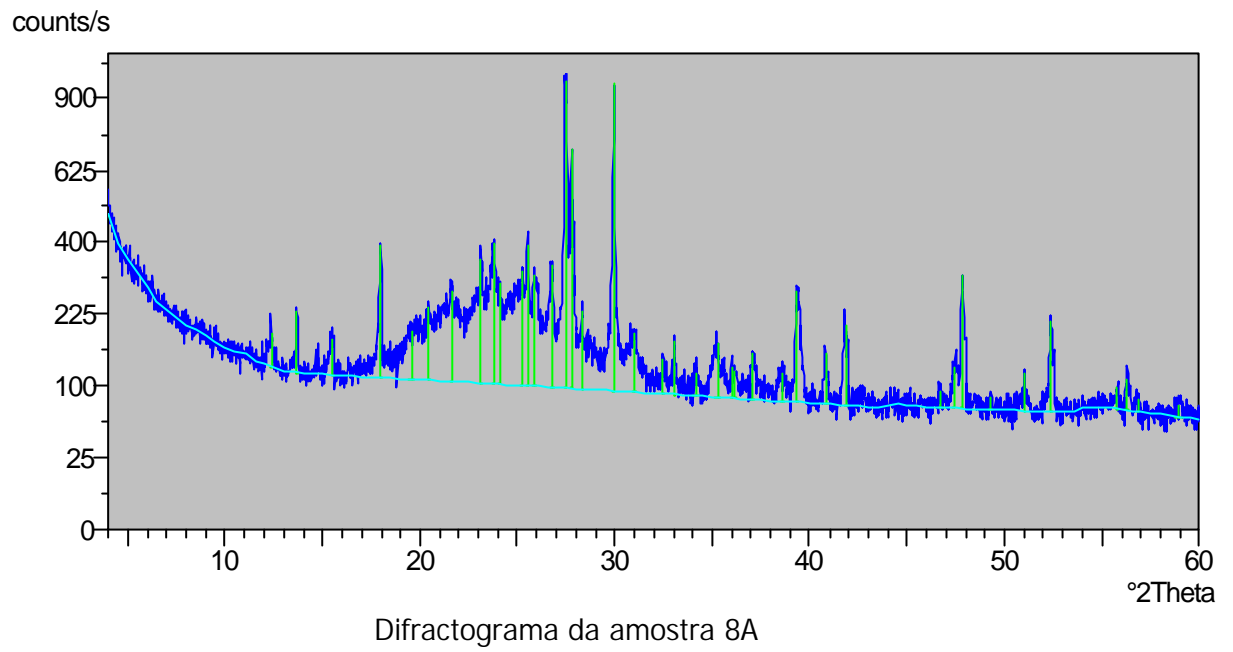


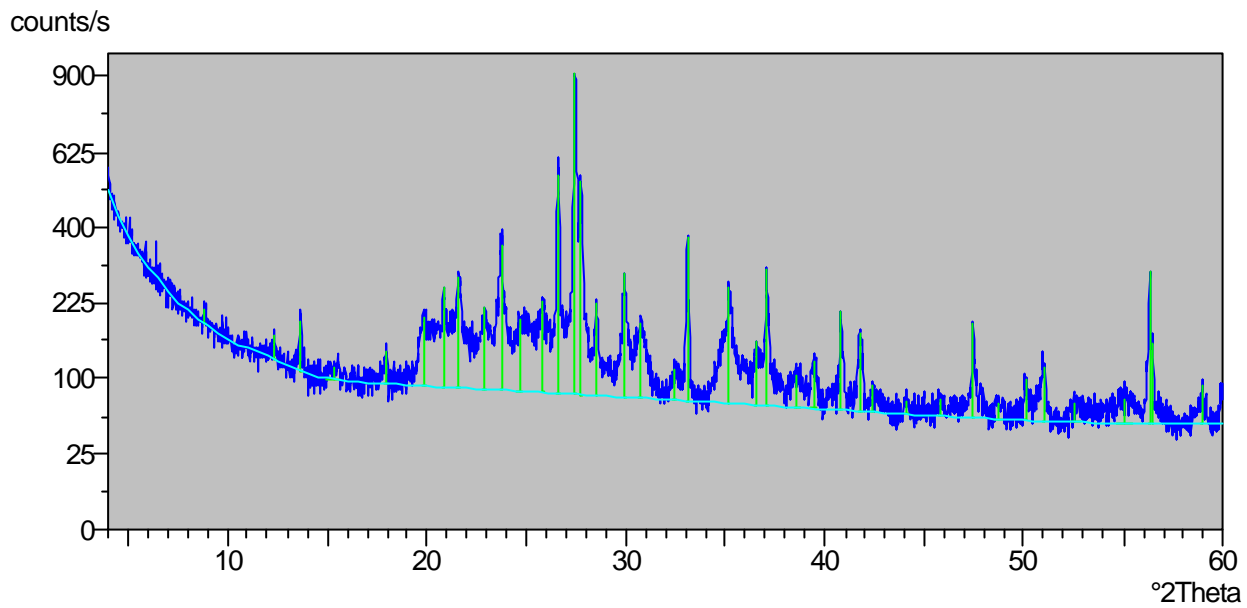
		Análise Granulométrica da fracção total		Análise Granulométrica da fracção<0,063mm		SE (m <sup>2</sup> /g)	pH	CTC (meq/100g)
Amostra		>0,063 mm	<0,063 mm	<0,063 mm	<0,002 mm			
S. Miguel	8A	5,3	94,7	75,1	24,9	5,0381	2,1	8,20
	8B	0,84	99,16	41,8	58,2	23,1753	1,7	22,60
	10C	2,19	97,81	70,5	29,5	32,4365	3,3	18,60
	12D	13,78	86,22	87,2	12,8	12,3858	2,4	13,20
	16E	2,43	97,57	79,5	20,5	12,0775	2,6	7,60
	17F	24,16	75,84	29,3	70,7	25,1286	3,8	18,40
	19G	0,90	99,10	65,2	34,8	17,4079	2,0	5,20
Terceira	I	1,90	98,10	37,9	62,1	19,7254	3,4	3,00
	J	40,80	59,20	27,3	72,7	20,14	4,0	3,80
	L	9,30	90,70	35,3	64,7	91,2454	4,1	10,00
	M	21,50	78,50	90,3	9,7	22,442	6,1	29,20
	VC	-	-	-	-	18	-	11,00

## ANEXO III

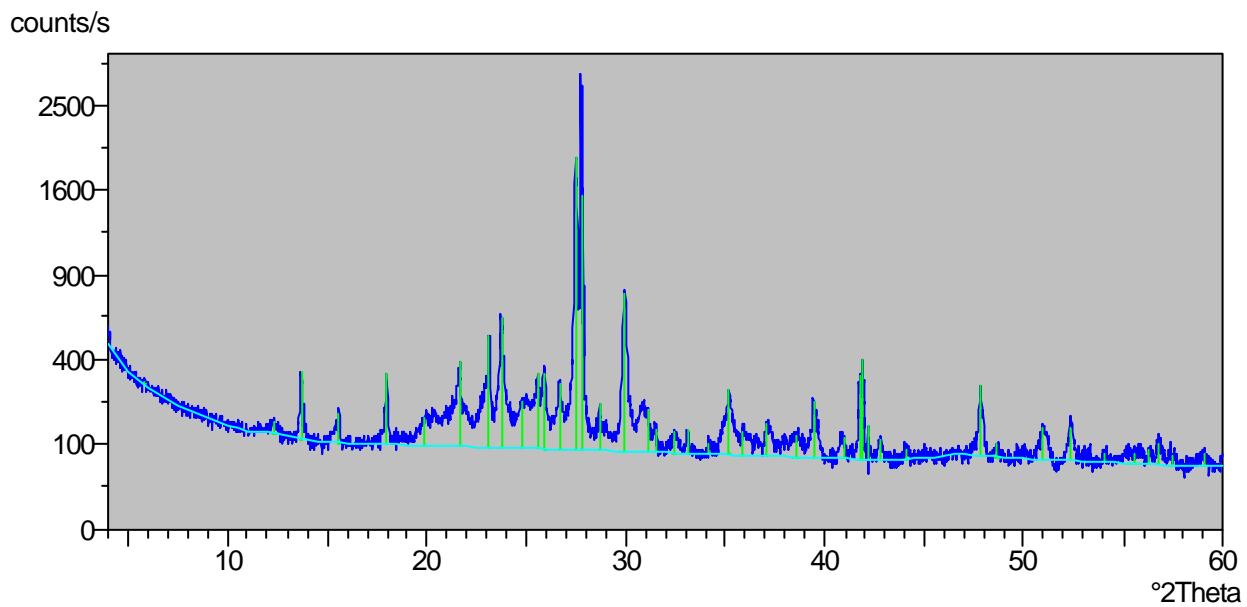




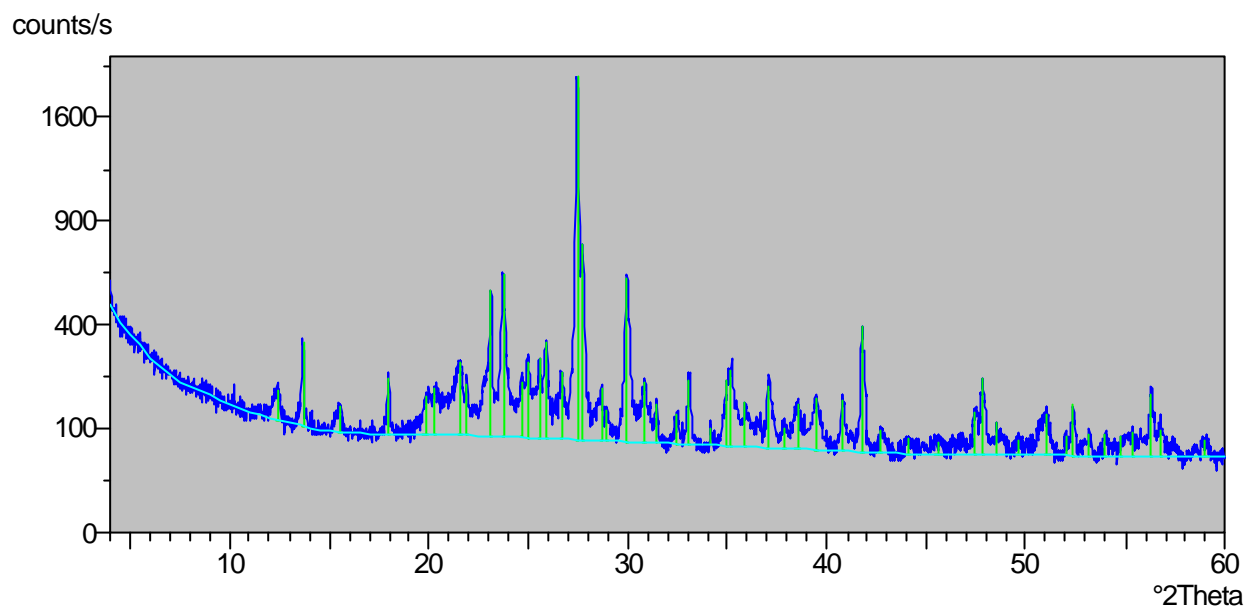




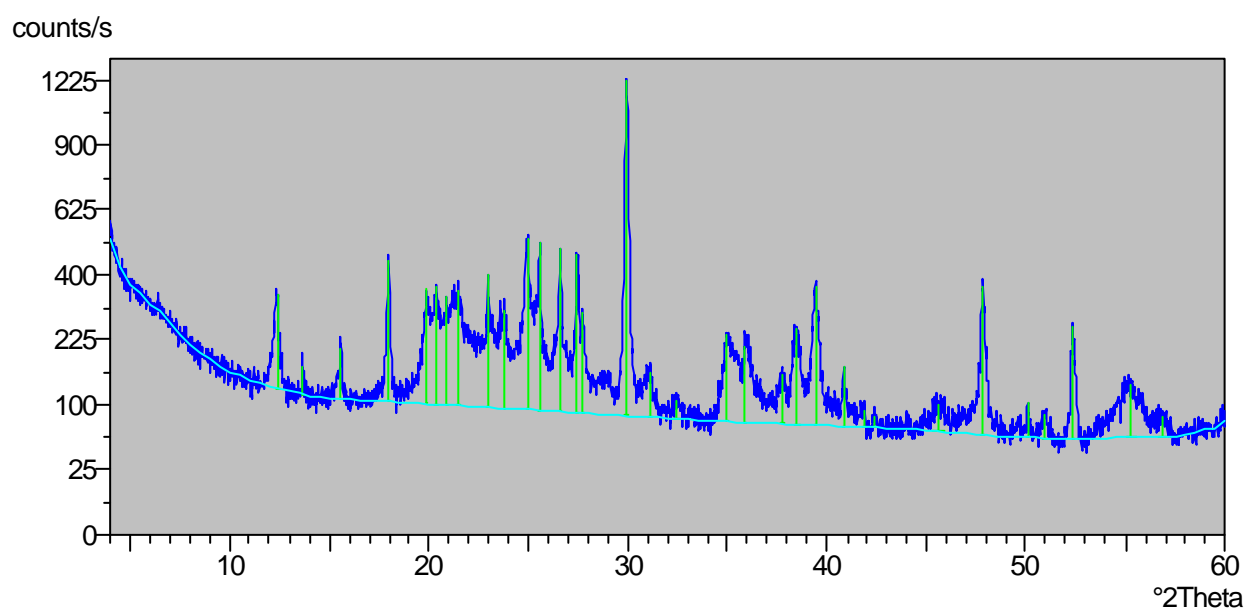
Difractograma da amostra 10C



Difractograma da amostra 12D

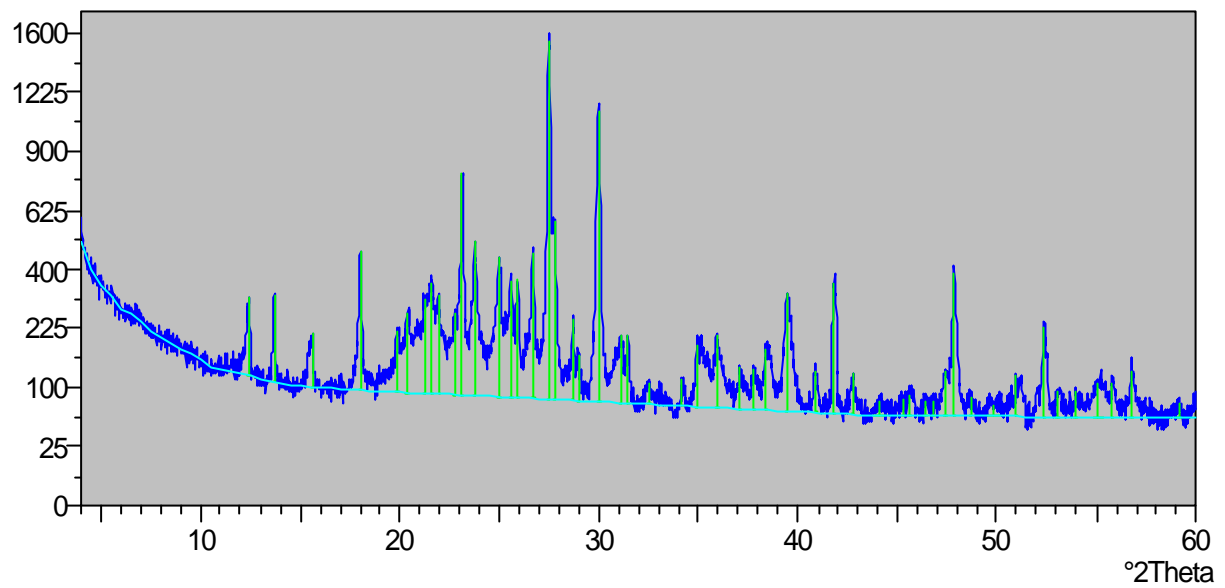


Difractograma da amostra 16E



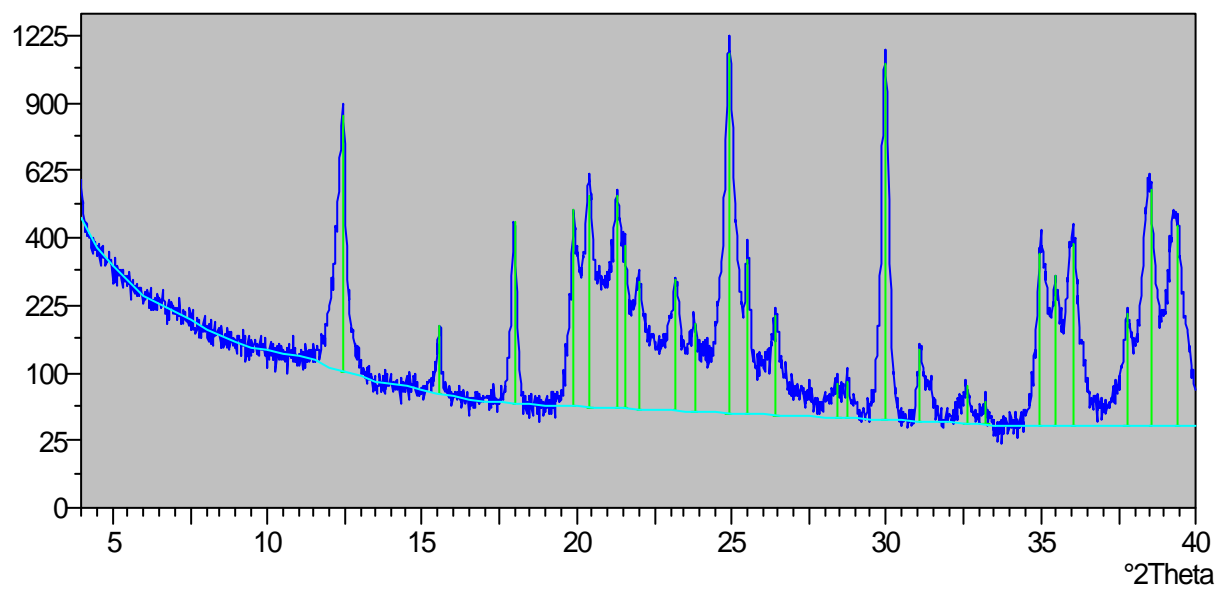
Difractograma da amostra 17F

counts/s

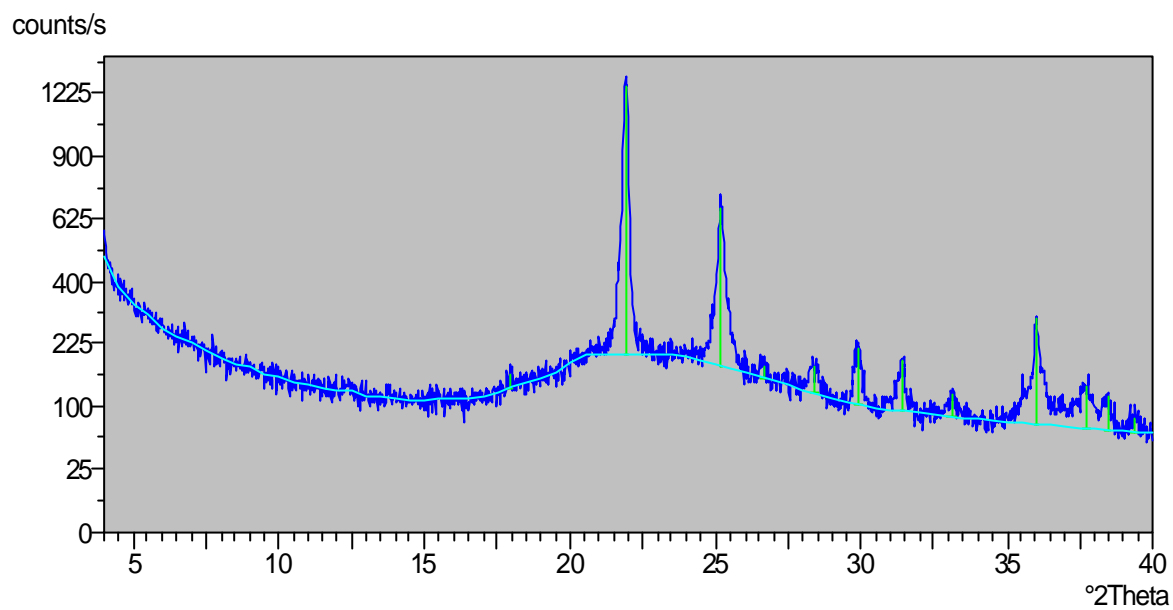


Diffractograma da amostra 19G

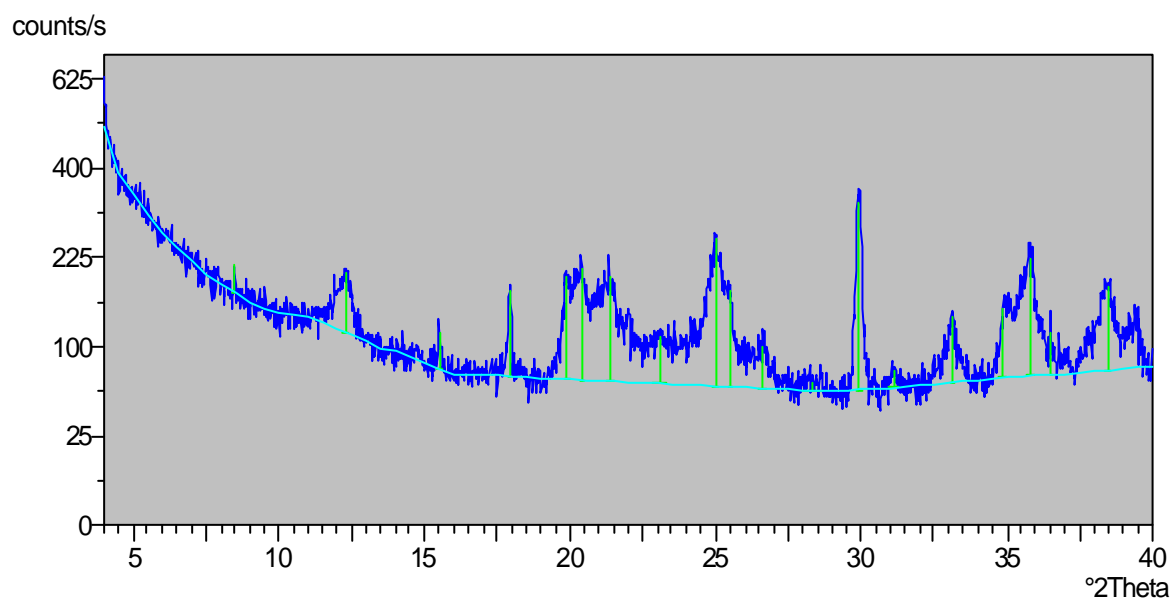
counts/s



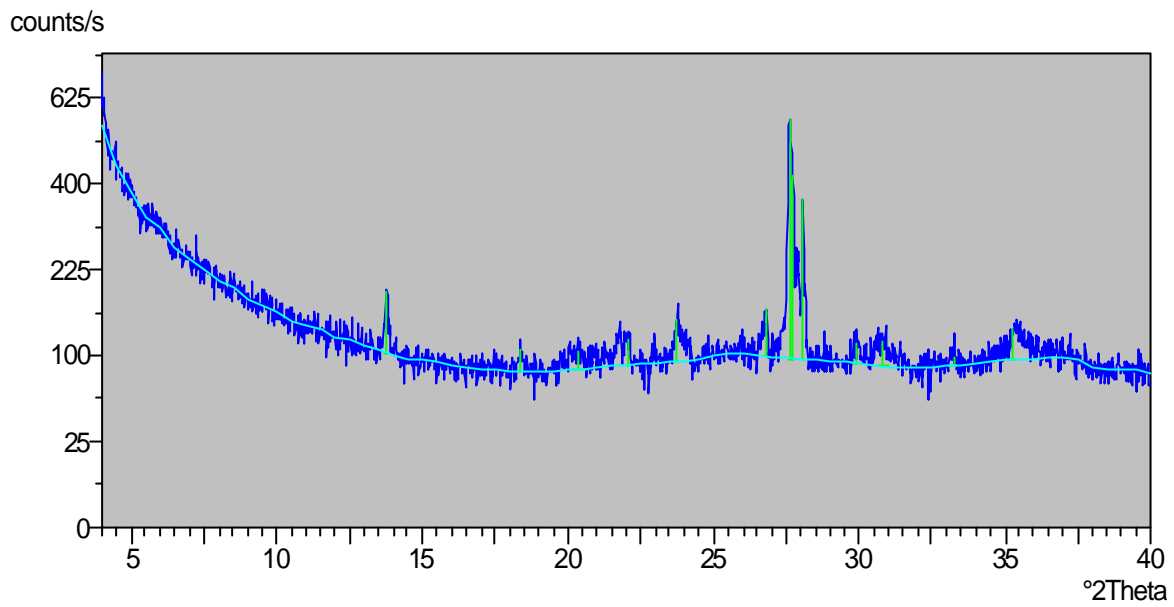
Diffractograma da amostra I



Difractograma da amostra J



Difractograma da amostra L



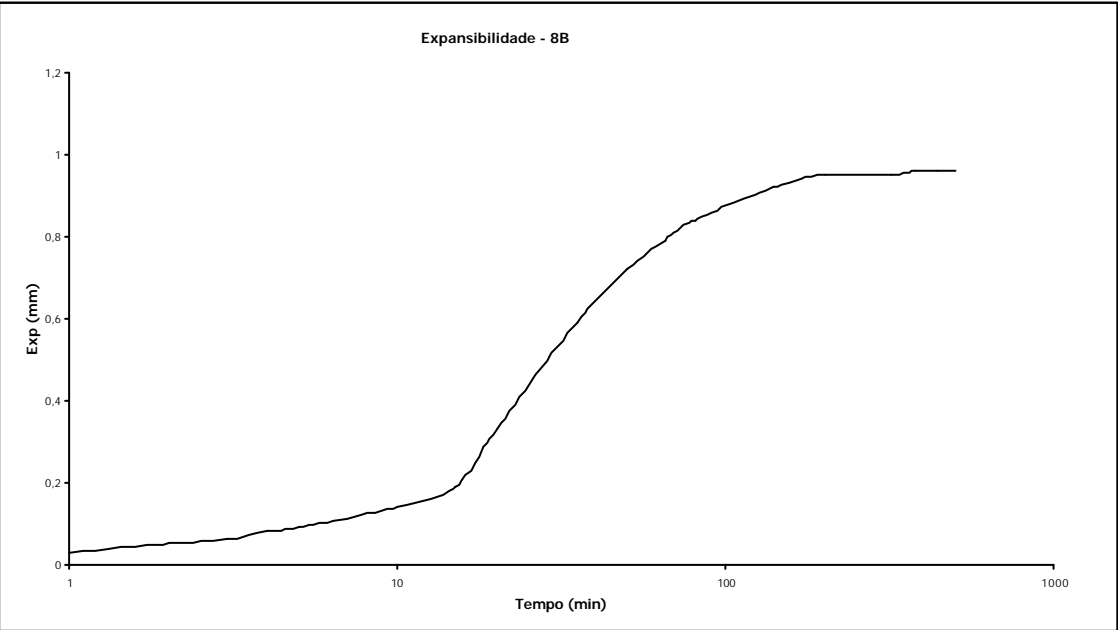
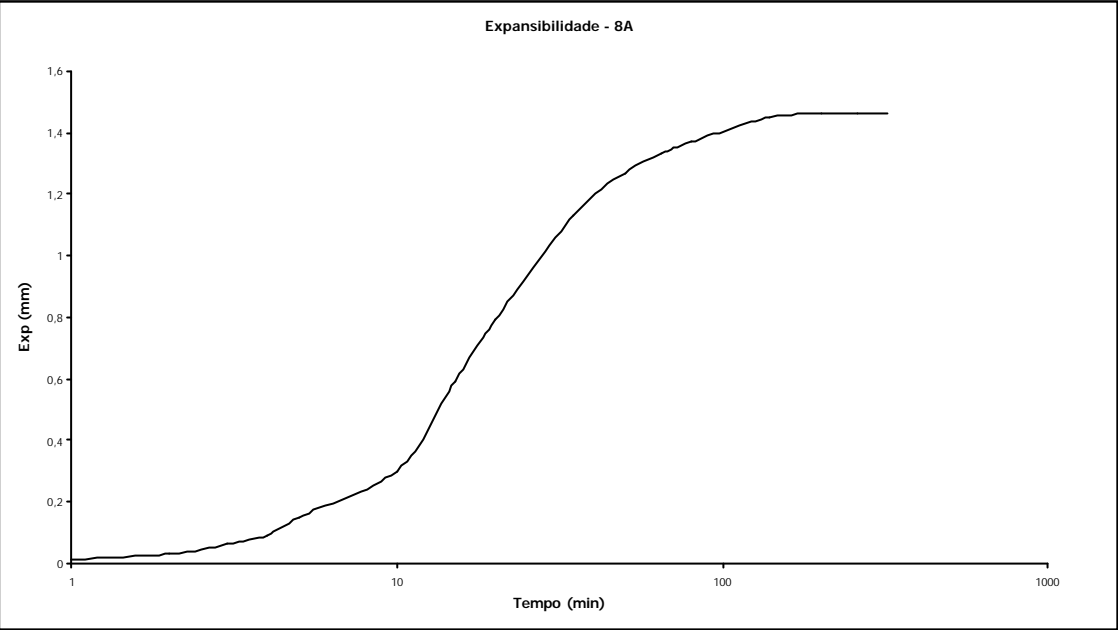
Difractograma da amostra M

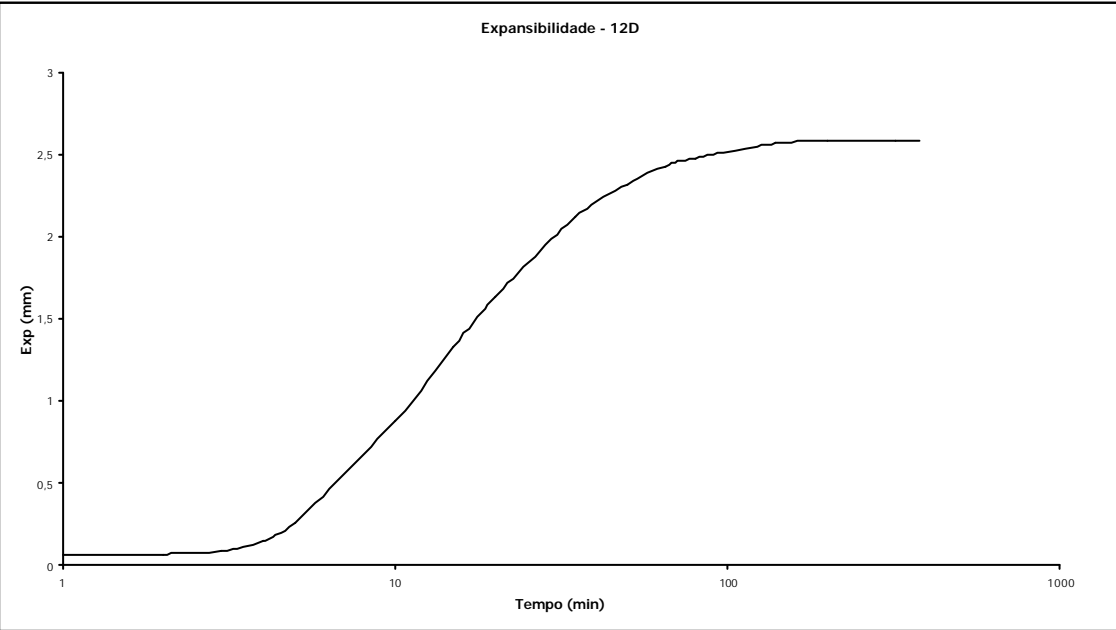
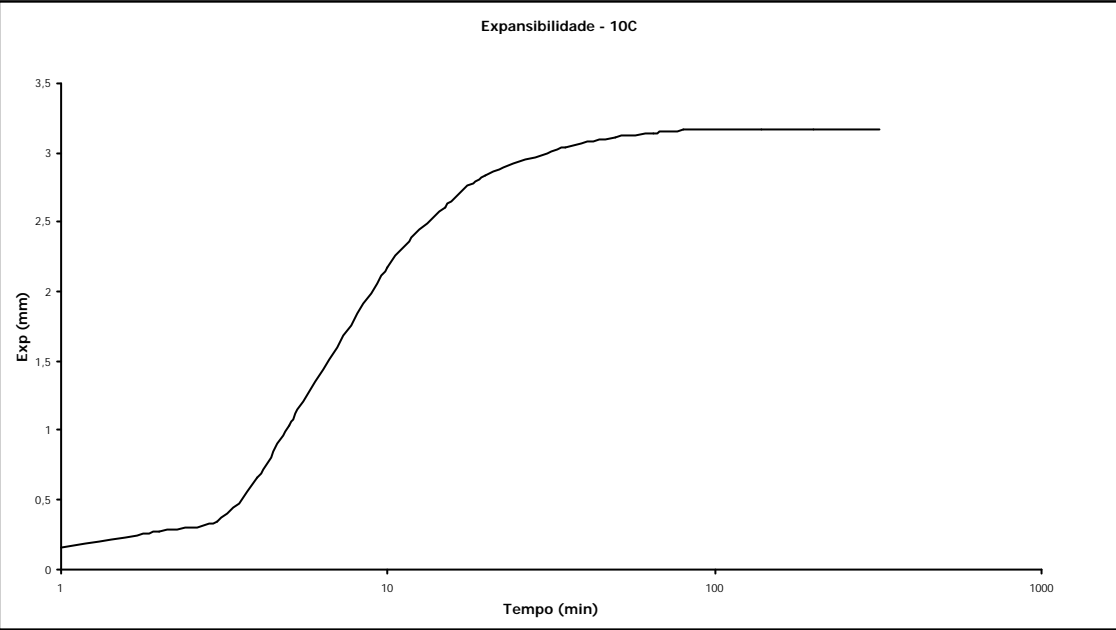
ANEXO IV

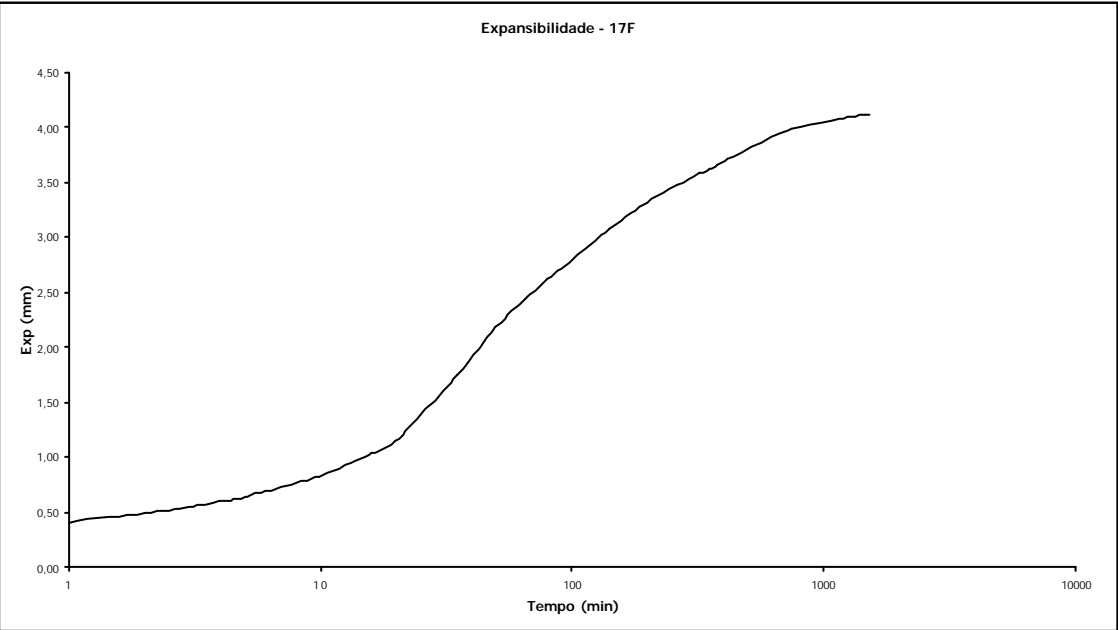
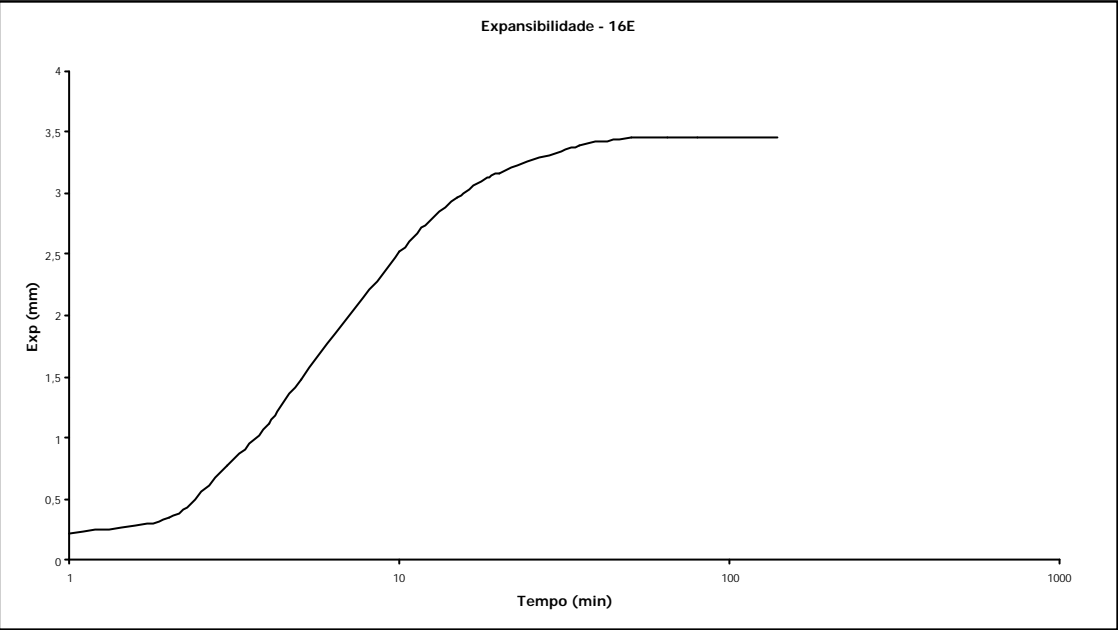


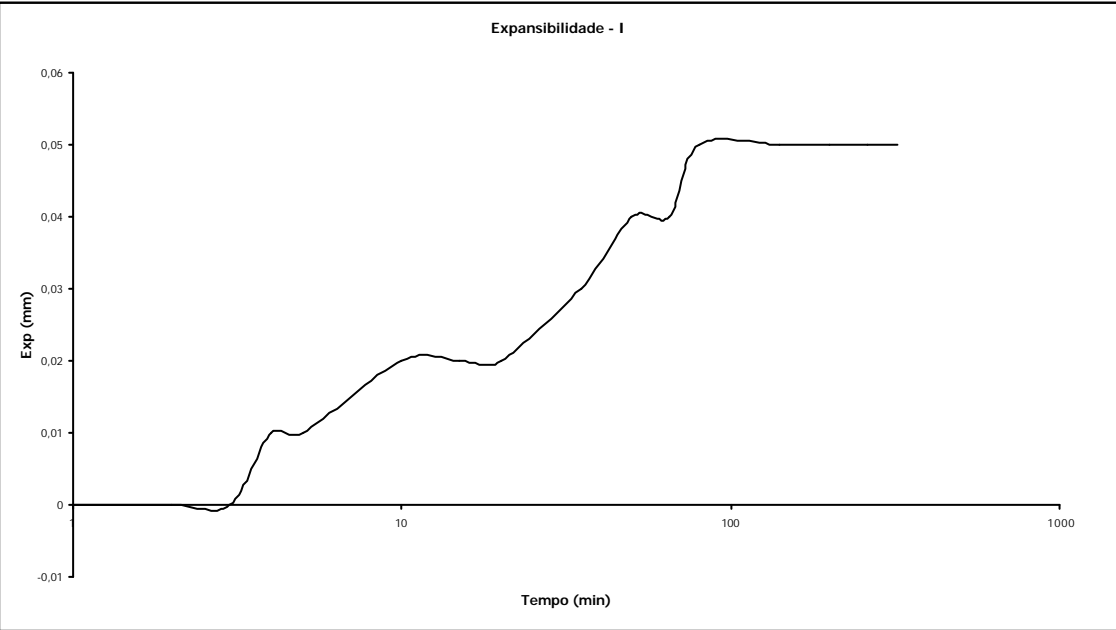
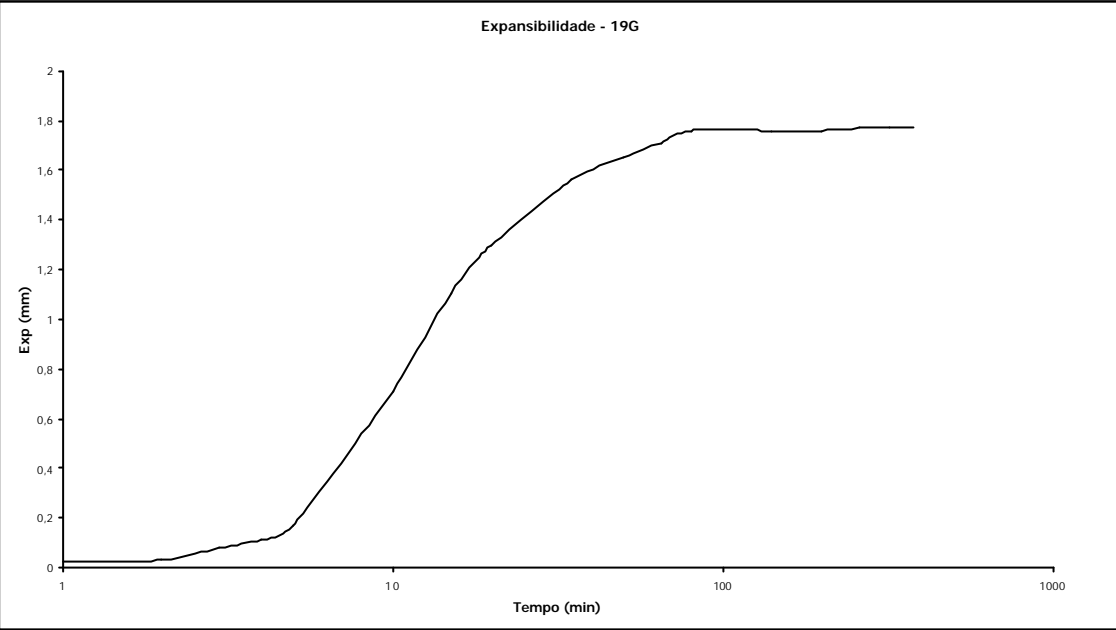


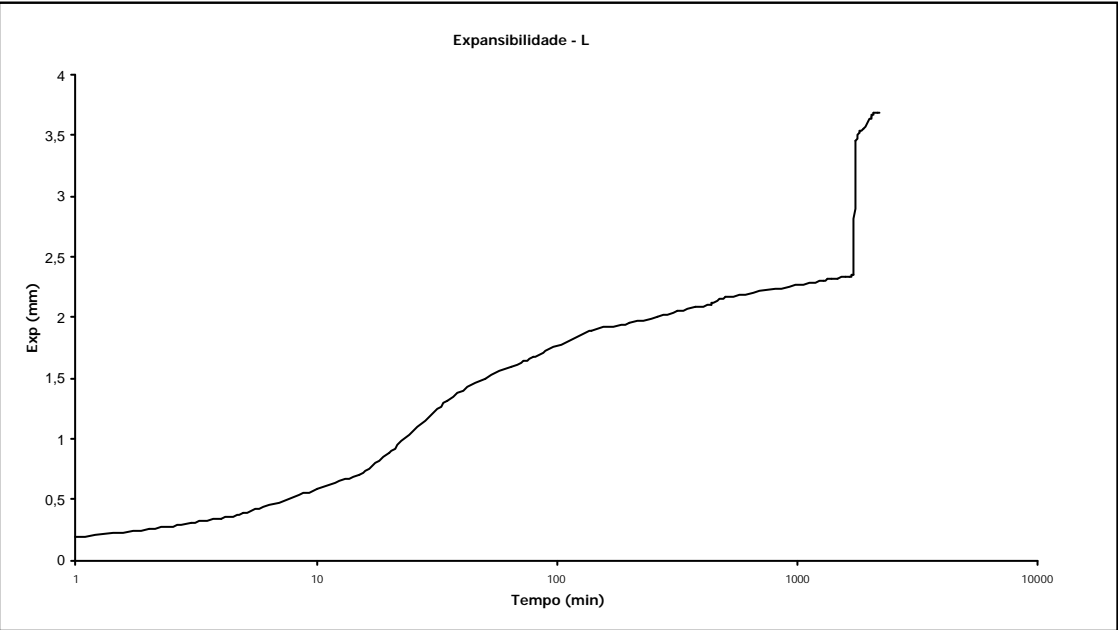
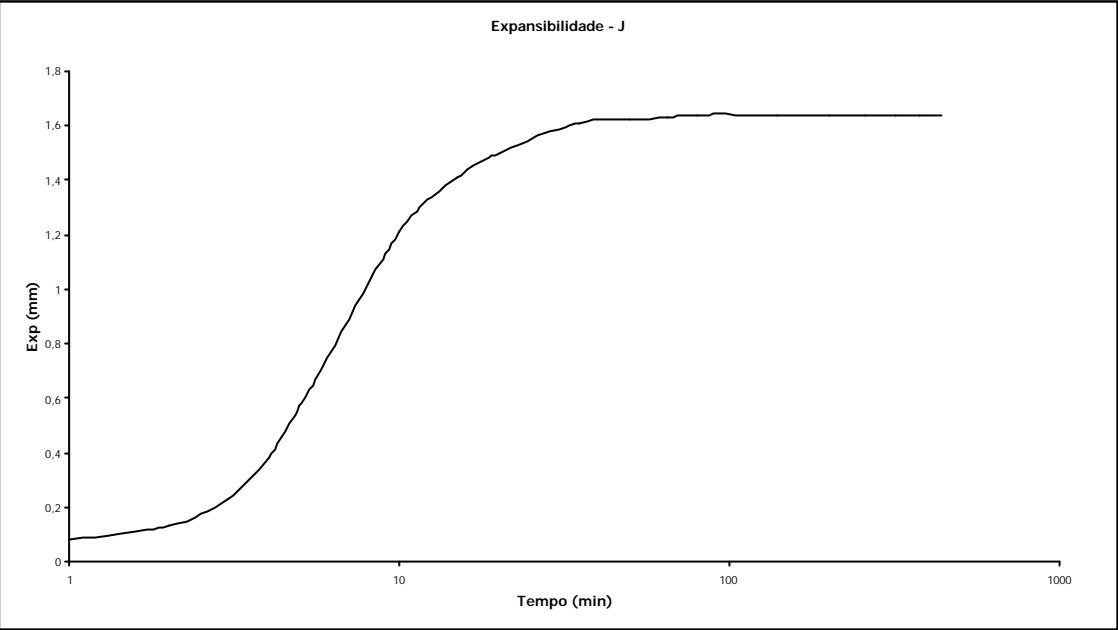
[illegible]

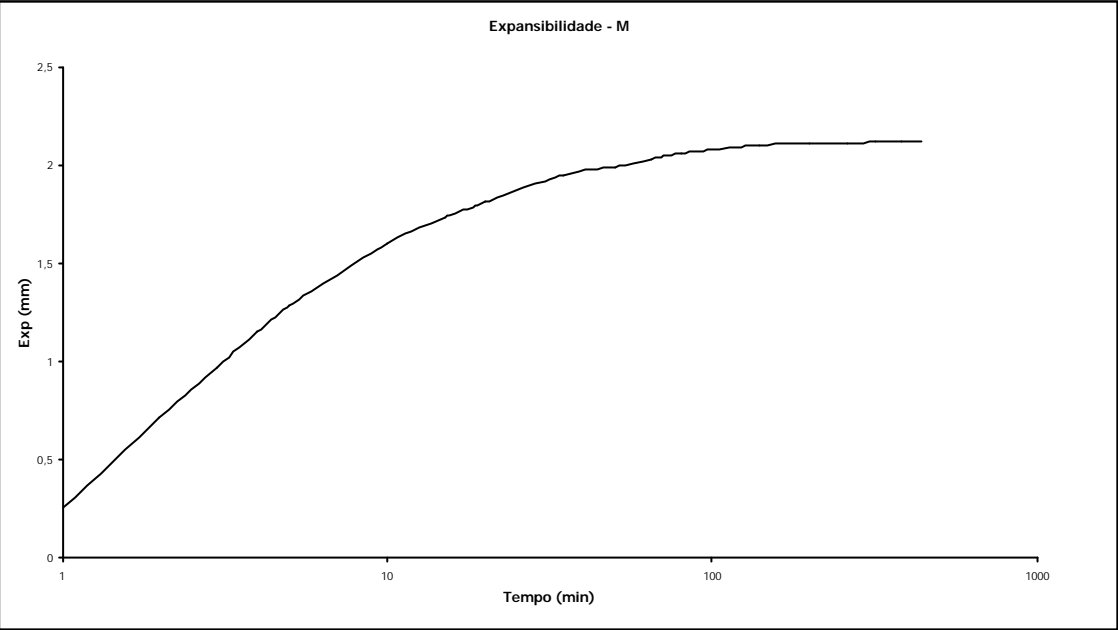












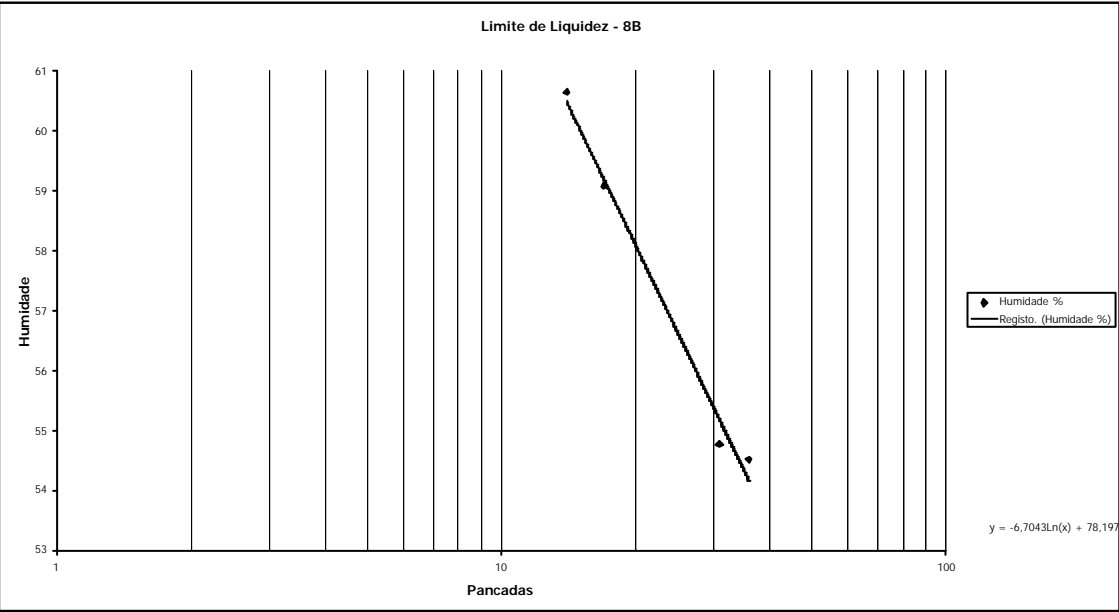
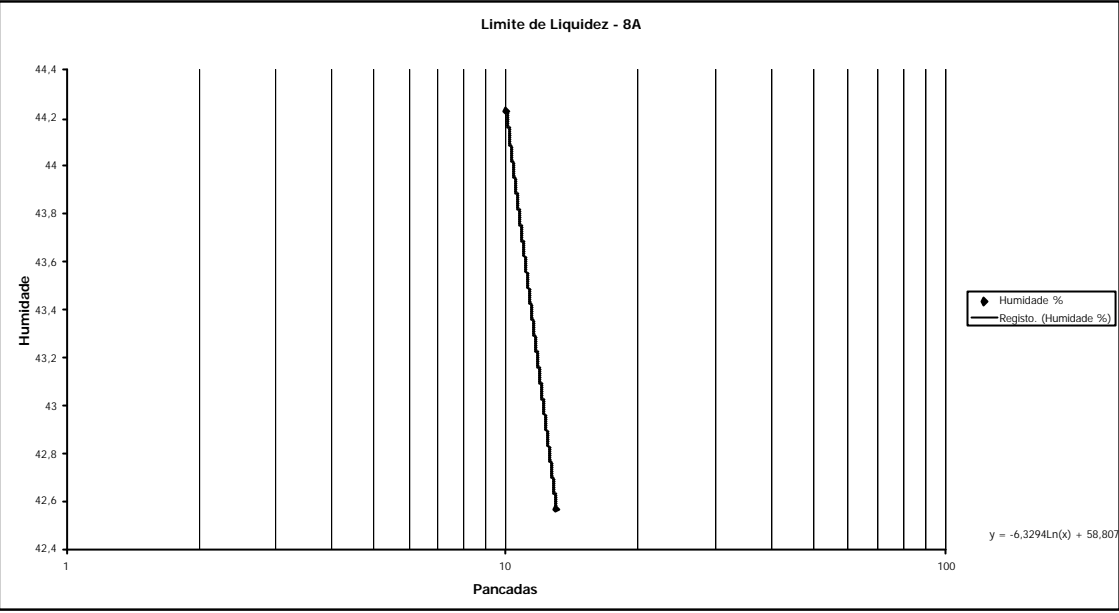
ANEXO V

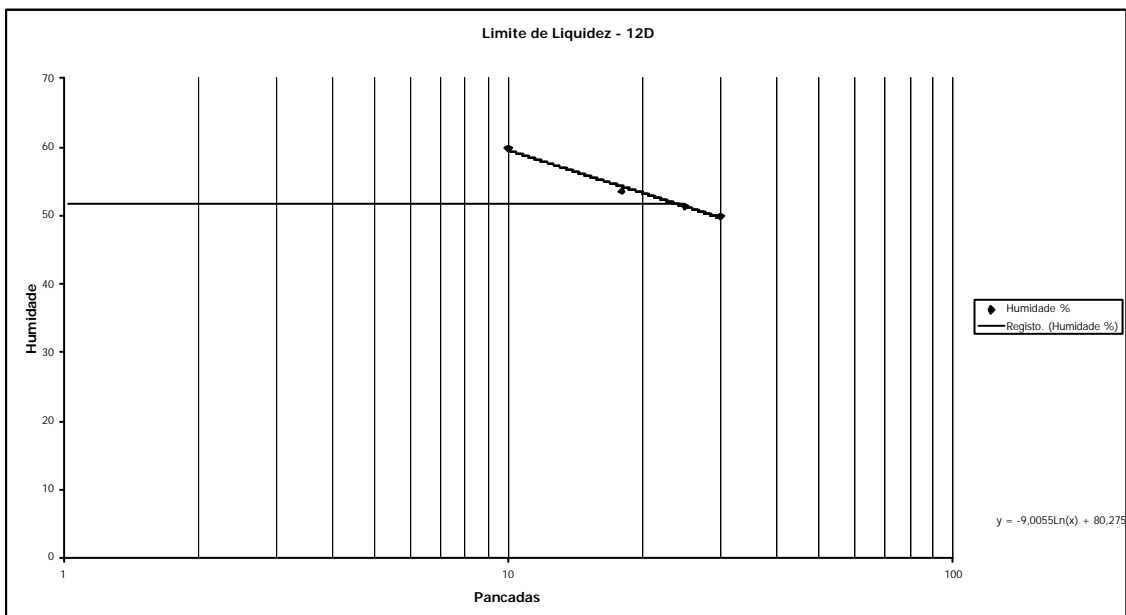
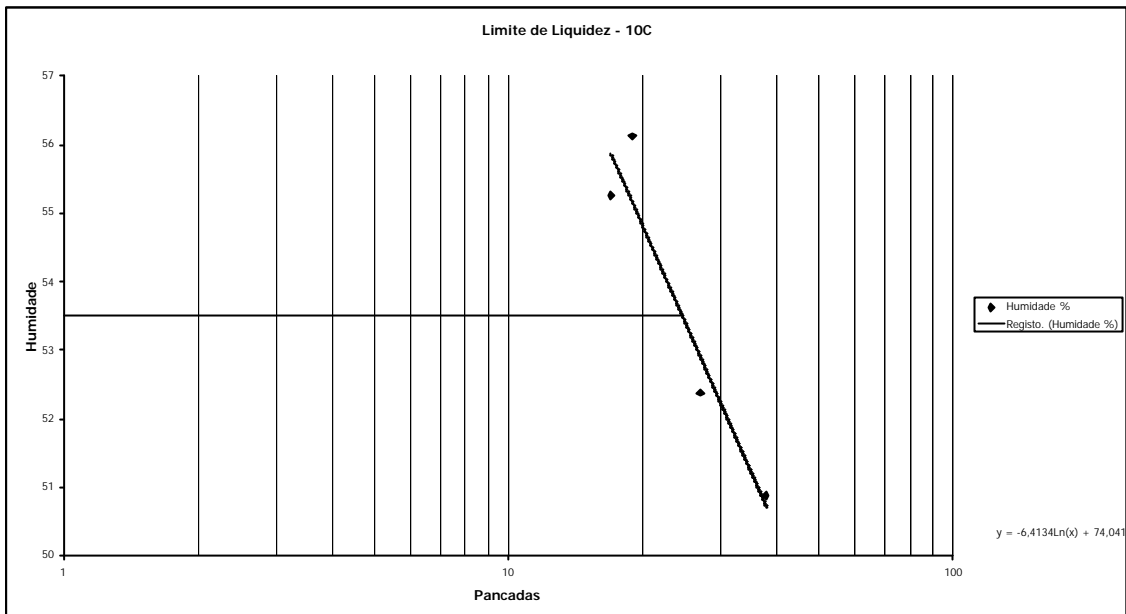


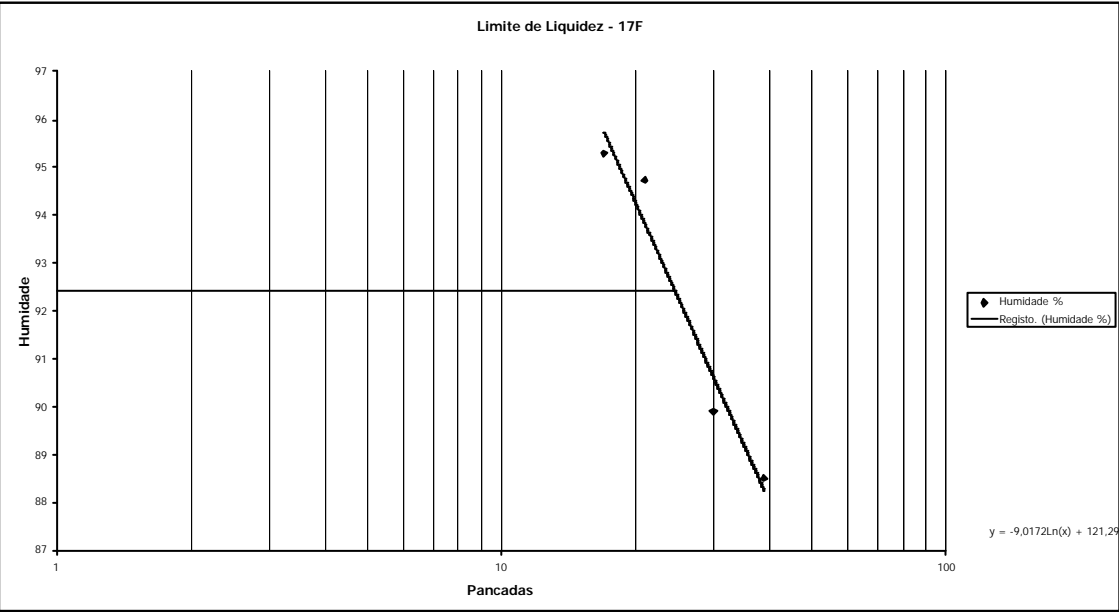
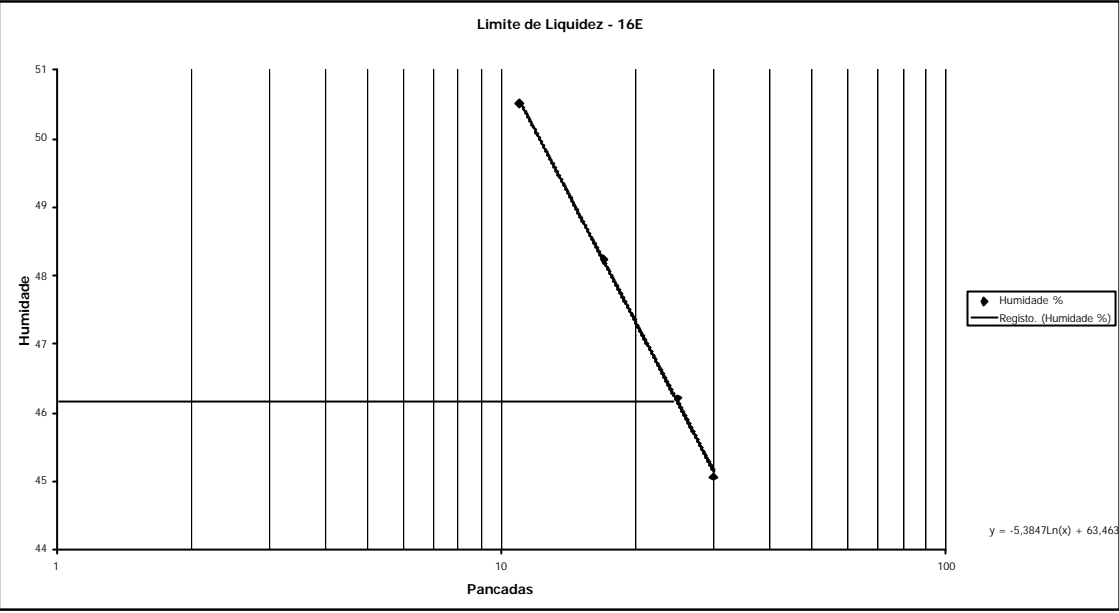


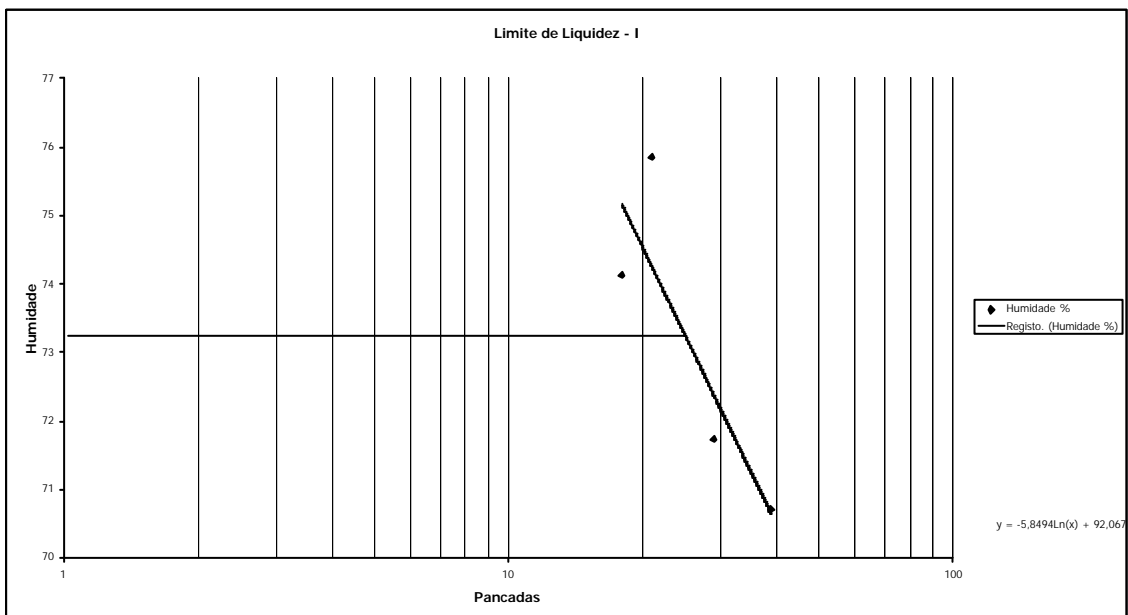
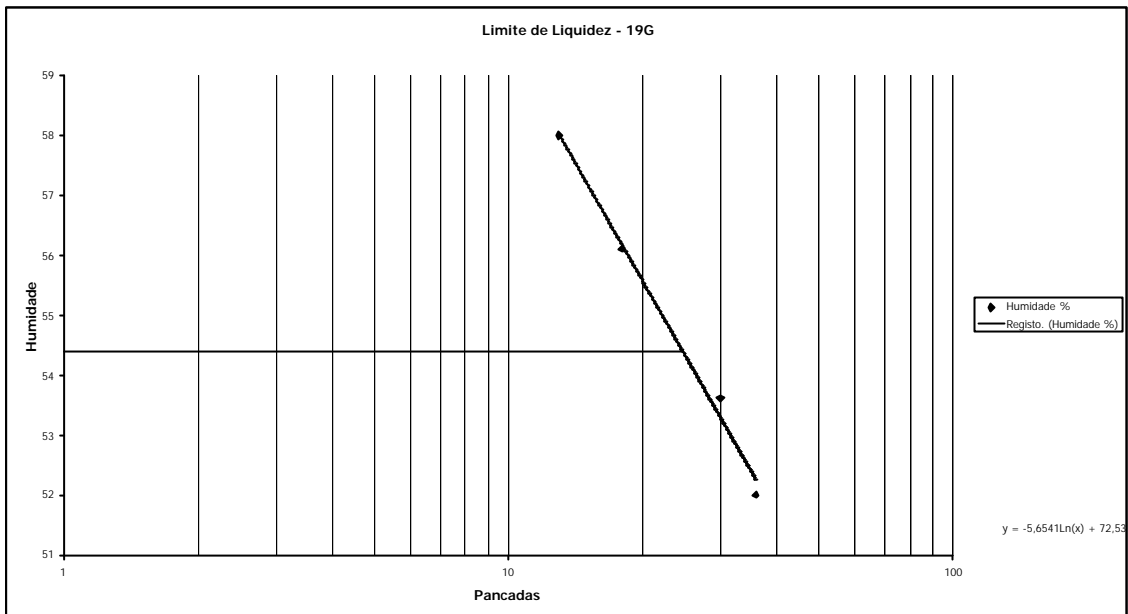
ANEXO VI

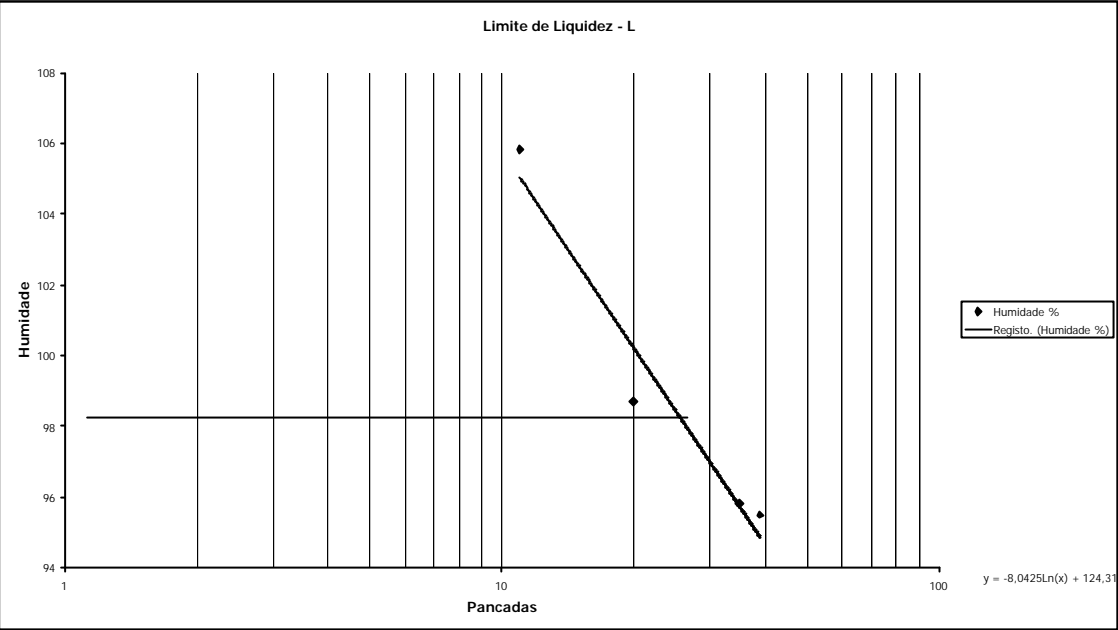














ANEXO VII



[illegible]

